

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 3 月 7 日

Fumiko SHIRAISHI, et al. Q80181
METHOD OF MANUFACTURING.....
Darryl Mexic
March 3, 2004 202-293-7060
1 of 3

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 0 6 2 0 8 5
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 6 2 0 8 5]

出 願 人
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社

2 0 0 3 年 1 1 月 1 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 4 5 0 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 FJ2003-046

【提出日】 平成15年 3月 7日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G11B 5/706

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 白石 文子

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 市川 靖典

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 脇 幸吉

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町 2 丁目 1 2 番 1 号 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 服部 康志

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100083116

【弁理士】

【氏名又は名称】 松浦 憲三



【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012678

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9801416

【プルーフの要否】 要

**【書類名】 明細書****【発明の名称】 磁性粒子の製造方法及び磁性粒子並びに磁気記録媒体****【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

CuAu型あるいはCu₃Au型の硬磁性規則合金相を形成し得る合金粒子を作製する合金粒子作製工程及び磁性粒子形成工程とを備えた磁性粒子の製造方法において、

前記合金粒子作製工程では、混合器の内部に高速回転する攪拌羽根を有する混合反応装置を用い、前記合金粒子を作製するための複数種の溶液を前記混合器内に供給して液相法により混合反応させると共に、前記攪拌羽根の先端における周速度が5 m/秒以上なるように混合反応させ、該混合反応によって作成される合金粒子のサイズが1～100 nmであり、且つ粒子サイズの変動係数が15%以下であることを特徴とする磁性粒子の製造方法。

【請求項 2】

CuAu型あるいはCu₃Au型の硬磁性規則合金相を形成し得る合金粒子を作製する合金粒子作製工程及び磁性粒子形成工程とを備えた磁性粒子の製造方法において、

前記合金粒子作製工程では、バルク液で満たされた反応容器内に、内部に高速回転する攪拌羽根を有すると共に前記反応容器内との間で前記バルク液を循環する開口部が開口された混合器を設けた混合反応装置を用い、前記合金粒子を作製するための複数種の溶液を前記混合器内に供給して液相法により混合反応させると共に、混合反応溶液を前記バルク液の循環流により前記混合器から前記反応容器に排出するように混合反応させ、該混合反応によって作成される合金粒子のサイズが1～100 nmであり、且つ粒子サイズの変動係数が15%以下であることを特徴とする磁性粒子の製造方法。

【請求項 3】

前記攪拌羽根の先端部における周速度が5 m/秒以上なるようにすることを特徴とする請求項 2 の磁性粒子の製造方法。

【請求項 4】

CuAu型あるいはCu₃Au型の硬磁性規則合金相を形成し得る合金粒子を作製する合金粒子作製工程及び磁性粒子形成工程とを備えた磁性粒子の製造方法において、

前記合金粒子作製工程では、反応容器内に混合器を設け、該混合器の内壁と高速回転する攪拌部材との間に形成された微小間隙を有する装置であって、該微小間隙を形成するために、前記攪拌部材の回転中心から先端までの距離を1としたときに前記攪拌部材の回転中心からの距離が最も近い前記内壁までの距離を1.001～1.200の範囲に設定した混合反応装置を用い、前記合金粒子を作製するための複数種の溶液を前記微小間隙に供給して液相法により混合反応させると共に、混合反応溶液を前記微小間隙から排出するように混合反応させ、該混合反応によって作成される合金粒子のサイズが1～100nmであり、且つ粒子サイズの変動係数が15%以下であることを特徴とする磁性粒子の製造方法。

【請求項5】

前記攪拌部材の先端部における周速度が5m/秒以上なるようにすることを特徴とする請求項4の磁性粒子の製造方法。

【請求項6】

前記液相法は逆ミセル法であると共に、前記複数種の溶液として、界面活性剤を含有する非水溶性有機溶媒と還元剤水溶液とを混合した逆ミセル溶液（溶液L1）と、界面活性剤を含有する非水溶性有機溶媒と前記合金粒子を作製する複数種の金属原子を含有する金属塩水溶液とを混合した逆ミセル溶液（溶液L2）とを調製し、前記溶液L1及び溶液L2とを前記混合器に供給することを特徴とする請求項1～5の何れか1の磁性粒子の製造方法。

【請求項7】

前記液相法は逆ミセル法であると共に、前記複数種の溶液として、界面活性剤を含有する非水溶性有機溶媒及び還元剤水溶液とを混合した逆ミセル溶液（溶液L1）と、界面活性剤を含有する非水溶性有機溶媒と前記合金粒子を作製する複数種の金属原子のうちの1種類を含有する金属塩水溶液で構成された逆ミセル溶液（溶液L3）を前記複数種の金属原子の数だけ調製し、これらの溶液L1及び複数の溶液L3とを前記混合器に供給することを特徴とする請求項1～5の何れ

か 1 の磁性粒子の製造方法。

【請求項 8】

前記 CuAu 型あるいは Cu₃Au 型の硬磁性規則合金相を形成し得る合金粒子を構成する少なくとも 2 種の金属原子が短周期表における VI b 族、VIII 族の中から選択されると共に、更に少なくとも 1 種の金属原子が I b 族、III a 族、I V a 族の中から選択され、前記 1 種の金属原子の含有量が合金全体の 1 ~ 30 原子%であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 の何れか 1 の磁性粒子の製造方法。

【請求項 9】

前記合金粒子作製工程における混合反応温度を -5 °C ~ 30 °C の範囲に制御することを特徴とする請求項 1 ~ 8 の何れか 1 の磁性粒子の製造方法。

【請求項 10】

前記磁性粒子形成工程では、前記合金粒子作製工程で作製された合金粒子を含有する合金粒子含有液を支持体上に塗布した後、アニール処理を行うことを特徴とする請求項 1 ~ 9 の何れか 1 の磁性粒子の製造方法。

【請求項 11】

前記アニール処理におけるアニール処理温度を 100 °C ~ 500 °C の範囲に制御することを特徴とする請求項 10 の磁性粒子の製造方法。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 11 の何れか 1 に記載の磁性粒子の製造方法によって製造されたことを特徴とする磁性粒子。

【請求項 13】

請求項 12 に記載の磁性粒子を磁性層に含有することを特徴とする磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、磁性粒子の製造方法及びその方法で製造された磁性粒子並びに該磁性粒子を磁性層に含有する磁気記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】

磁性層に含有される磁性粒子の粒子サイズを小さくすることは、磁気記録密度を高くする上で重要である。例えば、ビデオテープ、コンピュータテープ、ディスク等として広く用いられている磁気記録媒体では、硬磁性体の質量が同じ場合、粒子サイズを小さくしていった方がノイズは下がる。

【0003】

磁気記録密度の向上に有望な磁性粒子の素材としては、CuAu型あるいはCu₃Au型の硬磁性規則合金が着目されている（例えば特許文献1、特許文献2）。この硬磁性規則合金は規則化時に発生する歪みのために結晶磁気異方性が大きく、磁性粒子の粒子サイズを小さくしても硬磁性を示すことが知られている。

【0004】

硬磁性を示す磁性粒子は液相法や気相法等で作製されるが、特に量産性に優れた実用的な液相法で作製された直後の磁性粒子は、不規則で面心立方晶の構造を有している。面心立方晶は通常、軟磁性あるいは常磁性を示し、磁気記録媒体用としては適しておらず、磁気記録媒体には95.5 kA/m (1200 Oe) 以上の保磁力を有する硬磁性規則合金を得る必要がある。このような硬磁性規則合金を得るには、不規則相を規則相へ変態させる必要がある。この為、磁性粒子の製造は、CuAu型あるいはCu₃Au型の硬磁性規則合金相を形成し得る合金粒子を作製する合金粒子作製工程と、該合金粒子作製工程で作製された合金粒子からCuAu型あるいはCu₃Au型の磁性粒子を形成する磁気粒子形成工程とで構成され、磁気粒子形成工程では通常アニール処理（熱処理）が行われている。

【0005】

しかし、磁気記録媒体に使用される磁性粒子の性能の良し悪しは磁性粒子形成工程だけで決まるわけではなく、微小サイズで単分散性に優れると共に不規則相を規則相へ変態させ易い変態容易性に優れた合金粒子を合金粒子作製工程で如何に作製するかが重要なポイントになる。合金粒子の作製は、通常、合金粒子を作製するための複数種の溶液を前述した液相法で混合することにより行われ、混合反応装置としては、図9に示すようにタンク内に攪拌羽根を設けたものが提案さ

れている（特許文献3）。

【0006】

この混合反応装置1は、タンク2内部に充填した溶液を攪拌するために、モータ3の回転駆動力が磁力を利用して非接触で伝達される伝達手段4を介して攪拌羽根5が回転駆動される。また、タンク1の外周面には、内部に充填した溶液の温度制御を行うために、溶液を加熱又は冷却する温度制御手段6を有している。このタンク2の密閉蓋7には、溶液を導入する導入管8が設けられ、タンク2低部にはタンク2内で混合反応された混合反応溶液を排出する排出管9が設けられる。

【0007】

【特許文献1】

特開2003-6830号公報

【0008】

【特許文献2】

特開2001-256631号公報

【0009】

【特許文献3】

特開平5-173267号公報

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来の攪拌混合による合金粒子の作製では、タンク2内にデッドスペースが存在して液の攪拌が不均一になったり、生成された合金粒子のタンク2内での部分循環による粒子成長が起こったりするため、微小サイズで単分散性が良く、しかも変態容易性に優れた合金粒子を作製することはできないという欠点ある。

【0011】

また、近年、ビデオテープ、コンピュータテープ、ディスク等として広く用いられている磁気記録媒体では、一層の低ノイズ化が要望されている。

【0012】

本発明は、このような事情に鑑みてなされたもので、合金粒子作製工程において、微小サイズ、単分散性、変態容易性の全てを満足する合金粒子を作製することができるので、磁気記録媒体の十分な低ノイズ化を達成するための性能の良い磁性粒子を製造することができる磁性粒子の製造方法及びその方法で製造された磁性粒子並びに該磁性粒子を磁性層に含有する磁気記録媒体を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】

先ず、本発明の理解を助けるために磁気記録媒体の低ノイズ化について述べる。

【0014】

ハードディスク用の磁気記録媒体の作成法として知られているスパッタ法は、多結晶状態で磁性膜を形成する。当該磁性膜を形成する単結晶は、粒径が20 nm程度で高さが100 nm程度の円柱状であり、また粒子サイズ（粒子径）の変動係数が20%以上と大きい。スパッタ法では当該磁性膜を構成する単結晶同士が隣接しているため、当該単結晶が隣接した単結晶と共に磁化される。そのため、当該単結晶より実際の磁化単位が大きくなる。このことから、結晶粒界にクロム等を偏析させて磁化単位を小さくする試みがなされているが、これも対策として不十分であった。しかし、記録媒体のノイズを下げるためには、さらなる磁化単位の粒径低下及び変動係数低下が必要とされる。

【0015】

一方、磁気テープ、フレキシブルディスク用の磁気記録媒体の一般的な製造方法では、鉄、鉄とコバルトの合金、酸化鉄あるいはバリウムフェライトからなる磁性粒子を一旦アニール処理した後に、結合剤とともに混練りし、分散した後に塗布する。しかし、この方法では、磁性粒子の状態でアニール処理するため、粒子が融着または凝集し易い。従って、粒子サイズの変動係数は良くても20%程度であり、十分な低ノイズ化が達成されていない。また、これらの磁性体の磁気異方性定数は小さく、サイズを20 nm以下にしたときに、熱揺らぎの影響を大きく受けて、超常磁性状態となり磁気記録媒体としては使用できない。

【0016】

このように、ハードディスク用の磁気記録媒体にしる、磁気テープ、フレキシブルディスク用の磁気記録媒体にしる、十分な低ノイズ化を達成するためには、粒子サイズの変動係数を20%以下にすることが重要になる。

【0017】

本発明者はかかる変動係数を20%以下にする対策として、次の知見に着目した。

(1) 逆ミセル法は、スパッタ法と異なり、ミセル内で20nm以下のサイズの磁性粒子を他の磁性粒子と隔離した状態で調製することが可能である点。

(2) 磁性粒子を製造する前駆体としてCuAu型あるいはCu₃Au型の硬磁性規則合金相を形成し得る合金粒子を用いれば、サイズを20nm以下にしても磁気記録媒体として適した硬磁性を示すと共に、作成する合金粒子の粒子サイズは1～100nmの範囲内で、且つ合金粒子の粒子サイズの変動係数が15%以下であることが好適である点。

(3) CuAu型あるいはCu₃Au型の硬磁性規則合金相を形成し得る合金粒子を逆ミセル法を用いて製造しても、従来技術に記載したように、タンク内に攪拌羽根を設けた混合反応装置では、粒子サイズが20nm以下の合金粒子を作成できることはあっても、粒子サイズの変動係数が20%以下になることはなく、粒径制御が困難である。しかし、CuAu型あるいはCu₃Au型の硬磁性規則合金相を形成し得る合金粒子を作製するための複数種の溶液を、超高速攪拌法、微小ギャップ混合法又はタンク内混合法で混合させることにより、微小サイズで単分散性に優れると共に、自己配列性に優れた合金粒子を得ることができ、合金粒子をCuAu型あるいはCu₃Au型の磁性粒子に形成する磁性粒子形成工程（例えばアニール処理）で合金相を不規則相から規則相に容易に変態できる点。

(4) 超高速攪拌法、微小ギャップ混合法又はタンク内混合法での混合反応温度を適切に制御することで、作成される合金粒子のサイズ制御が精度良く行える点。

(5) 合金粒子を支持体に塗布して固定した状態でアニール処理することで、粒子が融着または凝集するのを防止できる点。

【0018】

ここで本発明における粒子サイズ（粒子径）とは、粒子の平行な外表面の投影面積と等しい面積をもつ円の直径で表示する。即ち、粒子の投影面積は電子顕微鏡写真上での面積を測定し、撮影倍率を補正することにより得られる。粒子の投影面積と等しい面積を有する円を想定し、該円の直径を合金粒子（又は磁性粒子のこともある）の円相当径とする。また、粒子サイズの変動係数とは、全ての粒子における円相当径の標準偏差を平均粒子径で割って得られる値を意味する。

【0019】

本発明はかかる知見に基づいて、磁気粒子の製造方法、磁性粒子、及び磁気記録媒体として具体的に構成させたものである。

【0020】

本発明の請求項1は前記目的を達成するために、CuAu型あるいはCu₃Au型の硬磁性規則合金相を形成し得る合金粒子を作製する合金粒子作製工程及び磁性粒子形成工程とを備えた磁性粒子の製造方法において、前記合金粒子作製工程では、混合器の内部に高速回転する攪拌羽根を有する混合反応装置を用い、前記合金粒子を作製するための複数種の溶液を前記混合器内に供給して液相法により混合反応させると共に、前記攪拌羽根の先端における周速度が5 m/秒以上なるように混合反応させ、該混合反応によって作成される合金粒子のサイズが1～100 nmであり、且つ粒子サイズの変動係数が15%以下であることを特徴とする。

【0021】

本発明の請求項1によれば、合金粒子作製工程では、該合金粒子を作製するための複数種の溶液を、攪拌羽根の先端の周速度が5 m/秒以上の超高速攪拌法で混合反応させるようにした。尚、攪拌羽根の先端の周速度は、好ましくは10 m/秒以上である。

【0022】

これにより、混合器内で複数種の溶液同士を瞬時に且つ効率的に混合反応させることができるので、微小サイズで極めて単分散性の良い合金粒子を形成することができる。従って、かかる超高速攪拌法による混合反応により作成される合金粒子の粒子サイズを1～100 nm以下で、且つ粒子サイズの変動係数を15%

以下にできる。これは、1 nm未満の粒子サイズの合金粒子では超常磁性となり易く、磁気記録媒体に使用する磁性粒子を製造する合金粒子として不向きであり、100 nmを超える粒子サイズでは十分な低ノイズ化が達成されないためである。合金粒子の粒子サイズのより好ましい範囲は3～20 nmであり、特に好ましい範囲は3～10 nmである。

【0023】

また、合金粒子の粒子サイズの変動係数が15%を超えると、十分な低ノイズ化が達成されないためであり、より好ましい変動係数は10%以下である。

【0024】

更に、かかる超高速攪拌法で作成された合金粒子は、自己配列性に優れているので、磁性粒子形成工程において、合金粒子をCuAu型あるいはCu₃Au型の磁性粒子に容易に変態させることができる。

【0025】

本発明の請求項2は前記目的を達成するために、CuAu型あるいはCu₃Au型の硬磁性規則合金相を形成し得る合金粒子を作製する合金粒子作製工程及び磁性粒子形成工程とを備えた磁性粒子の製造方法において、前記合金粒子作製工程では、バルク液で満たされた反応容器内に、内部に高速回転する攪拌羽根を有すると共に前記反応容器内との間で前記バルク液を循環する開口部が開口された混合器を設けた混合反応装置を用い、前記合金粒子を作製するための複数種の溶液を前記混合器内に供給して液相法により混合反応させると共に、混合反応溶液を前記バルク液の循環流により前記混合器から前記反応容器に排出するように混合反応させ、該混合反応によって作成される合金粒子のサイズが1～100 nmであり、且つ粒子サイズの変動係数が15%以下であることを特徴とする。

【0026】

本発明の請求項2によれば、合金粒子作製工程では、該合金粒子を作製するための複数種の溶液を、バルク液を満たした反応容器内に設けた混合器で混合反応させて混合反応溶液を反応容器内のバルク液に排出するタンク内混合器法で混合反応させるようにした。これにより、複数種の溶液同士を瞬時に且つ効率的に混合反応させることができるので、微小サイズで極めて単分散性の良い合金粒子を

作成できる。従って、かかるタンク内混合器法による混合反応により作成される合金粒子の粒子サイズを1～100nm以下で、且つ粒子サイズの変動係数を15%以下にできる。合金粒子の粒子サイズのより好ましい範囲は3～20nmであり、特に好ましい範囲は3～10nmである。また、合金粒子の粒子サイズの変動係数が15%を超えると、十分な低ノイズ化が達成されないためであり、より好ましい変動係数は10%以下である。更に、かかるタンク内混合器法で作成された合金粒子は、自己配列性に優れているので、磁性粒子形成工程において、合金粒子をCuAu型あるいはCu₃Au型の磁性粒子に容易に変態させることができる。

【0027】

この場合、請求項3に規定したように、攪拌羽根の先端における周速度が5m/秒以上なるようにすることが好ましい。このように、タンク内混合器法と超高速攪拌法とを組み合わせることで、微小サイズ、単分散性、及び自己配列性に一層優れた合金粒子を作製することができる。

【0028】

本発明の請求項4は前記目的を達成するために、CuAu型あるいはCu₃Au型の硬磁性規則合金相を形成し得る合金粒子を作製する合金粒子作製工程及び磁性粒子形成工程とを備えた磁性粒子の製造方法において、前記合金粒子作製工程では、反応容器内に混合器を設け、該混合器の内壁と高速回転する攪拌部材との間に形成された微小間隙を有する装置であって、該微小間隙を形成するために、前記攪拌部材の回転中心から先端までの距離を1としたときに前記攪拌部材の回転中心からの距離が最も近い前記内壁までの距離を1.001～1.200の範囲に設定した混合反応装置を用い、前記合金粒子を作製するための複数種の溶液を前記微小間隙に供給して液相法により混合反応させると共に、混合反応溶液を前記微小間隙から排出するようにし、前記混合反応によって作成される合金粒子のサイズが1～100nmであり、且つ粒子サイズの変動係数が15%以下であることを特徴とする。

【0029】

本発明の請求項4によれば、合金粒子作製工程では、該合金粒子を作製するた

めの複数種の溶液を、混合器の内壁と高速回転する攪拌部材との間に形成された微小間隙で混合反応を行う微小ギャップ混合法で混合反応させるようにした。

【0030】

微小間隙とは、攪拌部材の回転中心から先端までの距離を1としたときに攪拌部材の回転中心からの距離が最も近い混合器内壁までの距離を1.001～1.200の範囲に設定することで形成される間隙を言い、また攪拌部材は、円筒ドラム状のものでも、ディスク状の攪拌部材を回転軸に複数段設けたものでもよい。

【0031】

これにより、微小間隙における剪断力によって、複数種の溶液同士を瞬時に且つ効率的に混合反応させることができるので、微小サイズで極めて単分散性の良い合金粒子を形成することができる。従って、かかる微小ギャップ混合法による混合反応により作成される合金粒子の粒子サイズを1～100nm以下で、且つ粒子サイズの変動係数を15%以下にできる。合金粒子の粒子サイズのより好ましい範囲は3～20nmであり、特に好ましい範囲は3～10nmである。また、合金粒子の粒子サイズの変動係数が15%を超えると、十分な低ノイズ化が達成されないためであり、より好ましい変動係数は10%以下である。更に、かかる微小ギャップ混合法で作成された合金粒子は、自己配列性に優れているので、磁性粒子形成工程において、合金粒子をCuAu型あるいはCu₃Au型の磁性粒子に容易に変態させることができる。

【0032】

この場合、請求項5に示すように、攪拌部材の先端における周速度が5m/秒以上なるようにすることが好ましい。このように、微小ギャップ混合法と超高速攪拌法とを組み合わせることで、微小サイズ、単分散性、及び自己配列性に一層優れた合金粒子を作製することができる。

【0033】

本発明の請求項6は請求項1～5の何れか1において、前記液相法は逆ミセル法であると共に、前記複数種の溶液として、界面活性剤を含有する非水溶性有機溶媒と還元剤水溶液とを混合した逆ミセル溶液（溶液L1）と、界面活性剤を含

有する非水溶性有機溶媒と前記合金粒子を作製する複数種の金属原子を含有する金属塩水溶液とを混合した逆ミセル溶液（溶液 L 2）とを調製し、前記溶液 L 1 及び溶液 L 2 とを前記混合器に供給することを特徴とする。

【0034】

本発明の請求項 6 によれば、液相法を逆ミセル法で行うことにより作製される合金粒子の粒径を制御し易くなる。また、複数種の溶液として、界面活性剤を含有する非水溶性溶媒及び還元性水溶液で構成された溶液 L 1 と、界面活性剤を含有する非水溶性有機溶媒及び合金粒子を作製する複数種の金属原子を含有する金属塩水溶液で構成された溶液 L 2 とを調製することができる。即ち、溶液 L 1 と混合反応させる溶液 L 2 の中に合金粒子を作製する複数種の金属原子を全て含有させることができる。

【0035】

本発明の請求項 7 は請求項 1 ～ 5 の何れか 1 において、前記液相法は逆ミセル法であると共に、前記複数種の溶液として、界面活性剤を含有する非水溶性有機溶媒及び還元剤水溶液とを混合した逆ミセル溶液（溶液 L 1）と、界面活性剤を含有する非水溶性有機溶媒と前記合金粒子を作製する複数種の金属原子のうちの 1 種類を含有する金属塩水溶液で構成された逆ミセル溶液（溶液 L 3）を前記複数種の金属原子の数だけ調製し、これらの溶液 L 1 及び複数の溶液 L 3 とを前記混合器に供給することを特徴とする。

【0036】

本発明の請求項 7 は、合金粒子を作製する複数種の金属原子を 1 種類ずつ含有する複数の溶液 L 3 として調製したものであり、L 1 溶液及び複数の溶液 L 3 を混合器に供給する。

【0037】

本発明の請求項 8 は請求項 1 ～ 7 の何れか 1 において、前記 Cu Au 型あるいは Cu₃ Au 型の硬磁性規則合金相を形成し得る合金粒子を構成する少なくとも 2 種の金属原子が短周期表における VI b 族、VIII 族の中から選択されると共に、更に少なくとも 1 種の金属原子が I b 族、III a 族、I V a 族の中から選択され、前記 1 種の金属原子の含有量が合金全体の 1 ～ 30 原子%であることを特

徴とする。

【0038】

本発明の請求項8によれば、短周期表におけるVI b族、VIII 族の中から選択される少なくとも2種の金属原子に、I b族、III a族、I V a族の中から選択される少なくとも1種の金属原子を加えることにより、合金粒子作製工程で作製された合金粒子の合金相を磁性粒子形成工程において不規則相から規則相に変態させる際に、変態温度を下げることができる。

【0039】

本発明の請求項9は請求項1～8の何れか1において、前記合金粒子作製工程における混合反応温度を -5°C ～ 30°C の範囲に制御することを特徴とする。

【0040】

本発明の請求項9によれば、合金粒子作製工程における混合反応温度を -5°C ～ 30°C の範囲で温度制御するようにした。混合反応温度が -5°C 未満では、水相が凝結して還元反応が不均一になるといった問題が生じ、 30°C を超えると、凝集や沈澱が起こり易く系が不安定となることがある。好ましい混合反応温度は 0°C ～ 25°C の範囲であり、特に好ましくは 5°C ～ 25°C の範囲である。

【0041】

本発明の請求項10は請求項1～9の何れか1において、前記磁性粒子形成工程では、前記合金粒子作製工程で作製された合金粒子を含有する合金粒子含有液を支持体上に塗布した後、アニール処理を行うことを特徴とする。

【0042】

合金粒子作製工程で作製された合金粒子は弱い磁性を持っているが、磁気記録媒体に必要される 1200Oe 以上の保磁力を有するCuAu型あるいはCu₃Au型の硬磁性規則合金を得るには、合金粒子の合金相を不規則相から規則相に変態させる必要があるが、かかるアニール処理において粒子状態で行うと合金粒子同士が凝集し易くなる。

【0043】

本発明の請求項 10 によれば、合金粒子作製工程で作製された合金粒子を含有する合金粒子含有液を支持体上に塗布した後、アニール処理を行うようにしたので、合金粒子同士の凝集を防止でき、微小サイズの磁性粒子を形成することができる。この場合、アニール処理により形成された磁性粒子の粒子サイズも 1 ~ 100 nm の範囲であることが好ましく、更に好ましくは 3 ~ 20 nm の範囲であり、特に好ましい範囲は 3 ~ 10 nm の範囲である。更にアニール処理により形成された磁性粒子の粒子サイズの変動係数も 15 % 以下であることが好ましく、より好ましくは 10 % 以下である。

【0044】

本発明の請求項 11 は請求項 10 において、前記アニール処理におけるアニール処理温度を 100 °C ~ 500 °C の範囲に制御することを特徴とする。

【0045】

本発明の請求項 12 は請求項 1 ~ 11 の磁気粒子の製造方法の何れか 1 によって製造された磁性粒子であり、本発明の請求項 13 は請求項 12 の磁性粒子を磁性層に含有する磁気記録媒体である。

【0046】

【発明の実施の形態】

以下、添付図面に従って本発明に係る磁性粒子の製造方法及び磁性粒子並びに磁気記録媒体の好ましい実施の形態について詳説する。

【0047】

本発明の磁性粒子の製造方法は、硬磁性規則合金相を形成し得る合金粒子を液相法により作製する合金粒子作製工程と、作製した合金粒子から CuAu 型あるいは Cu₃Au 型の磁性粒子を形成する磁性粒子形成工程とで構成される。

【0048】

以下、上記各工程を説明しながら、本発明の磁性粒子の製造方法及び磁性粒子について説明する。また、磁性粒子形成工程はアニール処理の例で以下に説明するが、これに限定されるものではない。

〔合金粒子作製工程〕

アニール処理により磁性粒子となる合金粒子は、液相法以外の気相法でも作製

することができるが、量産性に優れていることを考慮すると液相法が好ましい。液相法としては従来から知られている種々の方法を適用できるが、これらに改良を加えた還元法を適用することが好ましく、還元法の中でも合金粒子の粒子サイズを制御し易い逆ミセル法が特に好ましい。

【0049】

逆ミセル法は、少なくとも2種の逆ミセル溶液を混合して還元反応を行う還元工程と還元反応後に処理温度で熟成する熟成工程で構成される。

(還元工程)

還元工程では、まず、界面活性剤を含有する非水溶性有機溶媒と還元性水溶液と混合した逆ミセル溶液(溶液L1)を調製する。以下、逆ミセル溶液(溶液L1)を単に溶液L1と言う。

【0050】

界面活性剤としては、油溶性界面活性剤が用いられる。具体的には、スルホン酸塩型(例えば、エーロゾルOT(和光純薬製))、4級アンモニウム塩型(例えば、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド)、エーテル型(例えば、ペンタエチレングリコールドデシルエーテル)等が挙げられる。

【0051】

非水溶性有機溶媒中の界面活性剤量は、20～200 g/Lであることが好ましい。

【0052】

界面活性剤を溶解する非水溶性有機溶媒として好ましいものは、アルカン、エーテル及びアルコール等が挙げられる。アルカンとしては、炭素数7～12のアルカン類であることが好ましい。具体的には、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン等が好ましい。エーテルとしては、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル等が好ましい。アルコールとしては、エトキシエタノール、エトキシプロパノール等が好ましい。

【0053】

還元剤水溶液中の還元剤としては、アルコール類；ポリアルコール類； H_2 ； $HCHO$ 、 $S_2O_6^{2-}$ 、 $H_2PO_2^-$ 、 BH_4^- 、 $N_2H_5^+$ 、 $H_2PO_3^-$ 等を含む化

合物を単独で使うことができるが、2種以上を併用することが好ましい。水溶液中の還元剤量は金属塩1モルに対して3～50モルであることが好ましい。

【0054】

ここで溶液L1の溶液中の水と界面活性剤との質量比（水／界面活性剤）は20以下になるようにすることが好ましい。質量比が20を超えると、沈澱が起き易く、粒子も不揃いになり易いといった問題が生じることがある。質量比は15以下とすることが更に好ましく、0.5～10とすることが特に好ましい。

【0055】

次に、上述した溶液L1とは別に、界面活性剤を含有する非水溶性有機溶媒と合金粒子を作製する複数種の金属原子を含有する金属塩水溶液とを混合した逆ミセル溶液（溶液L2）を調製する。以下、逆ミセル溶液（溶液L2）を単に溶液L2と言う。

【0056】

この場合、界面活性剤を含有する非水溶性有機溶媒及び還元剤水溶液とを混合した溶液L1と、界面活性剤を含有する非水溶性有機溶媒と前記合金粒子を作製する複数種の金属原子のうちの1種類を含有する金属塩水溶液で構成された逆ミセル溶液（溶液L3）を前記複数種の金属原子の数だけ調製してもよい。以下、逆ミセル溶液（溶液L3）を単に溶液L3と言う。

【0057】

界面活性剤及び非水溶性有機溶媒の条件（使用する物質、濃度等）については、溶液L1と同様である。尚、溶液L1と同種のもの又は異種のものを使用することができる。また、溶液L2の溶液中の水と界面活性剤の質量比も溶液L1と同様であり、質量比は溶液L1と同一でもよく、異なってもよい。

【0058】

金属塩水溶液に含有される金属塩としては、作製しようとする磁性粒子がCuAu型あるいはCu₃Au型の硬磁性規則合金を形成し得るように適宜選択することが好ましい。

【0059】

CuAu型の硬磁性規則合金としては、FeNi、FePd、FePt、Co

Pt、CoAu等が挙げられ、なかでもFePd、FePt、CoPtが好ましい。Cu₃Au型の硬磁性規則合金としては、Ni₃Fe、FePd₃、Fe₃Pd、Fe₃Pt、Co₃Pt、FePt₃、CoPt₃、Ni₃Pt、CrPt₃、Ni₃Mnが挙げられ、なかでもFePd₃、FePt₃、CoPt₃、Fe₃Pd、Fe₃Pt、Co₃Ptが好ましい。

【0060】

金属塩の具体例としては、H₂PtCl₆、K₂PtCl₄、Pt(CH₃COCHCOCH₃)₂、Na₂PdCl₄、Pd(OCOCH₃)₂、PdCl₂、Pd(CH₃COCHCOCH₃)₂、HAuCl₄、Fe₂(SO₄)₃、Fe(NO₃)₃、(NH₄)₃Fe(C₂O₄)₃、Fe(CH₃COCHCOCH₃)₃、NiSO₄、CoCl₂、Co(OCOCH₃)₂等を挙げる事ができる。

【0061】

金属塩水溶液の濃度（金属塩濃度として）は、0.1～1000μmol/mlであることが好ましく、1～100μmol/mlであることがより好ましい。

【0062】

合金粒子は後述するアニール処理によって合金相を不規則相から規則相へ変態させる必要があるが、CuAu型あるいはCu₃Au型の硬磁性規則合金相を形成し得る合金粒子を構成する少なくとも2種の金属原子が短周期表におけるVIb族、VIII族の中から選択されると共に、更に少なくとも1種の金属原子がIb族、IIIa族、IVa族の中から選択され、前記1種の金属原子の含有量が合金全体の1～30原子%（at%）であることが好ましい。例えば、短周期表におけるVIb族、VIII族の中から選択される2種の金属原子で構成する2元系合金に、Sb、Pb、Bi、Cu、Ag、Zn、In等のIb族、IIIa族、IVa族の中から選択された1種の金属原子（以下「第三元素」という）を加えることにより、合金粒子の合金相を不規則相から規則相へ変態させる変態温度を下げる事ができる。

【0063】

以上のように調製した溶液 L1 と溶液 L2 とを混合するが、本発明では、複数の溶液 L1、L2 を、CuAu 型あるいは Cu₃Au 型の硬磁性規則合金相を形成し得る合金粒子を作製するための複数種の溶液を、攪拌羽根の先端部の回転周速度が 10 m/秒以上の超高速攪拌法、あるいはバルク液を満たした反応容器内に設けた混合器で混合反応させて混合反応溶液を反応容器内のバルク液に排出するタンク内混合器法、あるいは混合器の内壁と高速回転する攪拌部材との間に形成された微小間隙で混合反応を行う微小ギャップ混合法によって混合反応させることにより、微小サイズで単分散性に優れると共に、自己配列性に優れた合金粒子を作製するようにした。

【0064】

以下、①超高速攪拌法、②微小ギャップ混合法、③タンク内混合器法を実施するのに好適な各混合反応装置の構成を説明する。

①超高速攪拌法

図 1 は、超高速攪拌法を実施するのに好適な混合反応装置 10 の断面図である。

【0065】

図 1 に示すように、混合反応装置 10 は、円筒容器状に形成された縦型の混合器 12 内に高速攪拌機 14 が設けられる。高速攪拌機 14 は、垂直な回転軸 16 の上部が混合器 12 の蓋板 18 に軸受 20 を介して回転自在に支持されると共に、回転軸 16 の上端に図示しない台座に固定されたモータ 22 が連結される。また、回転軸 16 の下端部には、上下 2 段のエッジタービー型の攪拌羽根 24、24 が液中に水没するように設けられる。攪拌羽根 24 同士の間隔は、攪拌羽根 24 の直径を d とした場合に $1.0d \sim 0.5d$ の範囲にするのが好ましい。また、攪拌羽根 24 の直径 d に対して混合器 12 の内径 D を $D = 1.7d \sim 3.7d$ の範囲にするのが好ましい。更には、混合器 12 の静止液深さを $2d \sim 3d$ の範囲にするのが好ましい。尚、図 1 では、攪拌羽根 24 の種類として、エッジタービー型で示したが、ディゾルバー型、櫂型、プロペラ型、フラット円板型等を使用でき、更にはタービン、ディスクタービン型等も使用できる。何れの攪拌羽根 24 を使用した場合でも、攪拌羽根 24 の先端での周速度が 5 m/秒以上なるよ

うに、更に好ましくは10m/秒以上なるように高速攪拌機14を構成する。

【0066】

また、混合器12の外周には、水やオイル等の熱容量が比較的大きな熱媒体が流れるジャケット13が巻回され、ジャケット13の熱媒体流入口13Aと熱媒体流出口13Bとが図示しない熱媒体供給装置に接続される。熱媒体供給装置からは、混合器12内における溶液L1、L2との混合反応温度を $-5^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ の範囲に制御可能な温度の熱媒体がジャケット13に供給され、再び熱媒体供給装置に循環される。混合反応温度は、溶液L1、L2の種類等によって、 $-5^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ の範囲内で適宜設定することが好ましく、混合反応温度のより好ましい温度範囲は $0^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$ であり、特に好ましい温度範囲は $5^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$ である。

【0067】

混合反応装置10の上方には、溶液L1を調製する第1の調製タンク26と溶液L2を調製する第2の調製タンク28が設けられる。第1の調製タンク26では、界面活性剤を含有する非水溶性有機溶媒と還元剤水溶液とを攪拌機30で混合し、溶液L1の逆ミセル溶液を調製する。第2の調製タンク28では、界面活性剤を含有する非水溶性有機溶媒と前記合金粒子を作製する複数種の金属原子を含有する金属塩水溶液とを攪拌機32で混合して溶液L2の逆ミセル溶液を調製する。また、第1の調製タンク26と第2の調製タンク28のそれぞれの外周には、ジャケット27、29が設けられ、混合器12内で混合反応される溶液L1、L2の量との兼ね合いもあるが、混合器12のジャケット13だけでは、設定した混合反応温度まで上昇させることが難しい場合には、第1及び第2の調製タンク26、28のジャケット27、29で予め加熱することができる。

【0068】

第1及び第2の調製タンク26、28の底部からは、それぞれバルブ34、36を備えた添加配管38、40が延設され、それぞれの添加配管38、40の先端は混合器12の蓋板18を貫通して高速攪拌機14の回転軸16に沿って液面近傍まで延ばされる。この場合、添加配管38、40の先端を液中に沈めるようにしてもよいが、混合器12内で溶液L1、L2が反応して生成した合金粒子が

添加配管 38、40 の先端に付着する虞があるので、液面には接触させない方が好ましい。また、混合器 12 の底板 12A には、混合反応によって作製された合金粒子を含有する混合反応溶液 LM（合金粒子含有液）の排出管 42 が連結され、排出管 42 にバルブ 44 が設けられる。

【0069】

上記の如く構成された混合反応装置 10 によれば、第 1 の調製タンク 26 で調製した溶液 L1 を、添加配管 38 を介して混合器 12 に所定量供給したら、高速攪拌機 14 を駆動して攪拌羽根 24 を、該攪拌羽根 24 の先端での周速度が 5 m / 秒以上なるように超高速攪拌する。次いで、第 2 の調製タンク 28 から溶液 L2 を添加配管 40 を介して混合器 12 内の溶液 L1 に添加する。この場合、溶液 L1、L2 の温度及び混合器 12 内の温度は、 $-5^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ の範囲の所定温度に設定される。これにより、適切な混合反応温度条件下で、混合器 12 内の溶液 L1 には、回転軸 16 を中心として液面から液中に液を巻き込む V カット状の極めて強い旋回流が発生するので、回転軸 16 の近傍に添加された溶液 L2 は、この V カット状の旋回流によって溶液 L1 に瞬時に巻き込まれ、混合器 12 内の溶液 L1 全体に均一に分散される。混合器 12 内で混合反応されて生成された混合反応溶液 LM は排出管 42 から排出される。混合器 12 での攪拌時間は、溶液 L1、L2 の量等により適宜設定する必要があるが、1～30 分とすることが好ましく、5～20 分がより好ましい。この結果、粒子サイズが 1～100 nm のサイズ範囲で且つ粒子サイズの変動係数が 15 % 以下を満足し、更には自己配列性に優れた合金粒子を作製することができる。

【0070】

この場合、溶液 L2 を混合器 12 内に溜めておいて溶液 L1 を添加することも可能であるが、還元の均一性を考慮して、溶液 L1 に溶液 L2 を添加することが好ましい。また、図 1 では、溶液 L1、L2 とを混合反応させる例で説明したが、溶液 L1 と複数の溶液 L3 とを混合する場合には、調製タンクと添加配管を溶液の数だけ設けることにより達成することができる。

【0071】

尚、超高速攪拌法を実施する混合反応装置 10 は、図 1 の混合反応装置に限定

されるものではなく、合金粒子を作製するための複数種の溶液を混合器 12 内に供給して液相法により混合反応させることができ、且つ攪拌羽根 24 の先端における周速度が 5 m/秒以上なるようにすることができる構造のものであればよい。

②微小ギャップ混合法

図 2 は、微小ギャップ混合法を実施するのに好適な混合反応装置 50 の断面図である。

【0072】

図 2 に示すように、混合反応装置 50 は、上下が密閉された円筒容器状の縦型の混合器 52 内に該混合器 52 の内径よりも僅かに直径が小さな円柱状の回転ドラム 54 が設けられる。回転ドラム 54 には、その回転中心 S に沿って垂直な回転軸 56 が設けられ、回転軸 56 の上部と下部とが混合器 52 の天板 52A と底板 52B とに軸受 58、58 を介して回転自在に支持される。また、回転軸 56 の上端には、図示しない台座に固定されたモータ 60 が連結される。

【0073】

図 2 及び図 3（混合器 52 の横断面図）に示すように、混合器 52 の内壁周面と回転ドラム 54 の外周面との間には、環状な微小間隙 62（微小ギャップ）が形成される。この微小間隙 62 は、回転ドラム 54 の回転中心 S から先端までの距離 D_1 を 1 としたときに回転ドラム 54 の回転中心 S からの距離が最も近い混合器 52 の内壁までの距離 D_2 が 1.001～1.200 の範囲に設定することにより形成される。

【0074】

混合反応装置 10 の近傍には、溶液 L1 を調製する第 1 の調製タンク 64 と溶液 L2 を調製する第 2 の調製タンク 66 が設けられる。第 1 の調製タンク 64 では、界面活性剤を含有する非水溶性有機溶媒と還元剤水溶液とを攪拌機 68 で混合し、溶液 L1 の逆ミセル溶液を調製する。第 2 の調製タンク 66 では、界面活性剤を含有する非水溶性有機溶媒と合金粒子を作製する複数種の金属原子を含有する金属塩水溶液とを攪拌機 70 で混合して溶液 L2 の逆ミセル溶液を調製する。

【0075】

第1及び第2の調製タンク64、66の底部からは、それぞれバルブ72、74と給液ポンプ76、78とを備えた供給配管80、82が延設され、それぞれの供給配管80、82の先端は混合器52の下端部側面の対向する位置に形成された供給口84、86に連結される。また、混合器52の上端部側面には、反応混合液LMの排出口88が形成され、排出口88に排出管90が接続される。

【0076】

また、混合器52、第1及び第2の調製タンク64、66、供給配管80、82のそれぞれの外周には、水やオイル等の熱容量が比較的大きな熱媒体が流れるジャケット51、69、71、81、83が巻回され、ジャケット13が図示しない熱媒体供給装置に接続される。熱媒体供給装置からは、混合器12内における溶液L1、L2との混合反応温度を -5°C ～ 30°C の範囲に制御可能な温度の熱媒体がジャケット13に供給され、再び熱媒体供給装置に循環される。混合反応温度は、溶液L1、L2の種類等によって、 -5°C ～ 30°C の範囲内で適宜設定することが好ましく、混合反応温度のより好ましい温度範囲は 0°C ～ 25°C であり、特に好ましい温度範囲は 5°C ～ 25°C である。

【0077】

上記の如く構成された混合反応装置50によれば、適切な混合反応温度条件下で、回転ドラム54をその先端（先端周面位置）での周速度が5m/秒以上なるように超高速で回転させた状態で、第1の調製タンク64で調製した溶液L1と、第2の調製タンク66で調製した溶液L2とが、給液ポンプ76、78によって混合器52の微小間隙62内に送り込まれる。微小間隙62内に送り込まれた溶液L1、L2は、固定された混合器52の内壁周面と超高速で回転する回転ドラム54の外周面とによって均一な剪断力を受けながら微小間隙62内を混合器52の下端から上端に向けて螺旋状に移動しながら排出口88へ達し、排出管90から排出される。これにより、溶液L1、L2を、微小間隙62において瞬時に且つ効率的に混合反応させることができるので、微小サイズで単分散性に優れた合金粒子が生成される。この結果、粒子サイズが1～100nmのサイズ範囲で且つ粒子サイズの変動係数が15%以下を満足し、更には自己配列性に優れた

合金粒子を作製することができる。この場合、上記した距離 D_2 が1.001未満で小さ過ぎると、混合器52の内壁周面や回転ドラム54の外周面での表面粗さの影響で剪断力が不均一になり、作製される合金粒子の単分散性が悪くなり易い。また、距離 D_2 が1.200を超えて大き過ぎると、溶液L1、L2に付与される剪断力が小さくなり、作製される合金粒子のサイズが大きくなり易いと共に単分散性も悪くなり易い。

【0078】

図4は微小ギャップ混合法を実施する混合反応装置100の変形例であり、図2の混合反応装置50と同じ部材は同符号を付して説明する。

【0079】

図4に示すように、混合反応装置100は、回転ドラム54の外径に対して混合器52の内壁径を混合器52の下端から上端にいくに従って小さくなるようにし、微小間隙62が混合器52の下端から上端にいくに従って狭くなるようにしたものである。かかる混合反応装置100によれば、微小間隙62内に供給された溶液L1、L2は、混合器52の下端から上端に移動するに従って流速が速くなるので、溶液L1、L2に付与される剪断力を徐々に大きくすることができる。これにより、微小サイズで単分散性に優れると共に、自己配列性に一層優れた合金粒子を得ることができる。この場合の回転ドラム54の中心から先端までの距離 D_1 及び回転ドラム54の回転中心Sからの距離が最も近い混合器52の内壁までの距離 D_2 は、図4に示したように、混合器52の上端位置の寸法となる。

【0080】

図5は微小ギャップ混合法を実施する混合反応装置110の別の変形例であり、図2の混合反応装置50と同じ部材は同符号を付して説明する。

【0081】

図5に示すように、混合反応装置110は、回転ドラム54の代わりに、ディスク状の複数のフラット円板92、92…を回転軸56に所定間隔を有して軸方向に配設したものである。この場合には、フラット円板92同士の距離はフラット円板92の外周面と混合器52の内壁周面とに形成される微小間隙62と同等

にすることが好ましい。図5の混合反応装置110も、微小サイズで単分散性に優れると共に、自己配列性に一層優れた合金粒子を得ることができる。

【0082】

尚、微小ギャップ混合法を実施する混合反応装置は、図2、図4、図5に限定されるものではなく、混合器52の内壁と高速回転する攪拌部材54、92との間に形成された微小間隙62を有する装置であって、該微小間隙62を形成するために、攪拌部材54、92の回転中心Sから先端までの距離を1としたときに攪拌部材54、92の回転中心Sからの距離が最も近い内壁までの距離を1.001～1.200の範囲に設定した装置を用い、溶液L1、L2を微小間隙62に供給して液相法により混合反応させると共に、混合反応溶液LMを微小間隙62から排出する構造のものであればよい。

③タンク内混合器法

図6及び図7は、タンク内混合器法を実施するのに好適な混合反応装置120の断面図である。

【0083】

これらの図に示すように、混合反応装置120は、バルク液の満たされた反応容器122内に、上端部が開放され下端部に円形状の循環用開口部124が形成された混合器126が設けられ、混合器126内にもバルク液が満たされるように構成される。バルク液としては、上記した界面活性剤を溶解する非水溶性有機溶媒が使用される。反応容器122の外周には、水やオイル等の熱容量が比較的大きな熱媒体が流れるジャケット123が巻回され、ジャケット123が図示しない熱媒体供給装置に接続される。熱媒体供給装置からは、反応容器122内におけるバルク液及び溶液L1、L2の混合反応温度を -5°C ～ 30°C の範囲に制御可能な温度の熱媒体がジャケット123に供給され、再び熱媒体供給装置に循環される。混合反応温度は、溶液L1、L2の種類やバルク液の種類等によって、 -5°C ～ 30°C の範囲内で適宜設定することが好ましく、混合反応温度のより好ましい温度範囲は 0°C ～ 25°C であり、特に好ましい温度範囲は 0°C ～ 25°C である。

【0084】

また、溶液 L 1、L 2 を添加するバルブ 125、127 付きの一对の供給管 128、130 が、反応容器 122 の外から反応容器 122 内を通り、混合器 126 の底板に形成された穿孔路から入って循環用開口部 124 の縁にできるように延設される。そして、溶液 L 1、L 2 の供給管 128、130 の添加口は、循環用開口部 124 に互いに対向する向きに配置される。混合器 126 内の循環用開口部 124 近傍には、回転軸 132 に支持された上下 2 段の攪拌羽根 134、136 が設けられ、回転軸 132 がモータ 138 により回転される。この 2 つの攪拌羽根 134、136 のうち、下部攪拌羽根 136 は溶液 L 1、L 2 を急激に混合反応させることが可能なように形成される。従って、下部攪拌羽根 136 の先端における周速度が 5 m/秒以上がよい。一方、上部攪拌羽根 134 は混合器 126 の開放された上端部から反応容器 122 に至り循環用開口部 124 から混合器 126 に戻る循環流を発生させることが可能なように形成される。そして、上部攪拌羽根 134 により発生される循環流の循環流量は、循環用開口部 124 の位置で 500 L/分以上になるように設計される。循環流量を大きくするには、上部攪拌羽根 134 の翼径を大きく、循環用開口部 124 の開口径を大きくする等により達成できる。

【0085】

また、供給管 128、130 から添加される溶液 L 1、L 2 の添加流量は、20 L/分以上、好ましくは 30 L/分以上、特に好ましくは 40 L/分以上で精度良く制御できるように設計される。添加流量を大きくするには、供給管 128、130 の管径を太くすること、及び溶液 L 1、L 2 が添加される循環用開口部 124 近傍に上記した流速の大きな循環流を発生させて、供給管 128、130 の添加口近傍に吸引力を発生させることで達成できる。また、添加流量の制御精度を上げるためには、それぞれの供給管 128、130 に、図 8 に示す構造の流量調整バルブ 140 を設けることで達成できる。

【0086】

図 8 に示すように、流量調整バルブ 140 のバルブ本体 142 は、弁箱 144 と弁板 146 とで構成され、その内部には流入室 148 を有する弁室 150 が設けられ、流入口 152 から溶液 L 1 又は溶液 L 2 が流入する。また、弁室 150

は、流体の流出方向に対して直交する方向に長い開口 154 a、154 b の流出口 154 が設けられる。流出口 154 にはモータ（図示せず）を駆動源としてスライド移動される弁棒 156 が設けられる。そして、この弁棒 156 のスライド移動量に応じて比例的に弁室 150 に露呈される流出口 154 の開口面積が増減され、弁室 150 の流入室 148 に流入した溶液 L1 又は溶液 L2 は、開口面積に比例した流量で流出口 154 から流出される。この流量調整バルブ 140 は、弁開度と流量に良好な直線性があり、広い流量域に渡って、精度の良い流量制御を行うことができる。

【0087】

上記の如く構成された、混合反応装置 120 によれば、適切な混合反応温度条件下で、供給管 128、130 から添加された溶液 L1、L2 は、循環用開口部 124 にて循環するバルク液によって希釈されながら混合器 126 内に流入し、混合器 126 内で混合反応される。そして、混合反応溶液 LM は循環するバルク液によって混合器 126 から反応容器 122 内に排出される。このように、溶液 L1、L2 及び混合反応溶液 LM をバルク液で希釈しながら混合反応を行うことで、生成された合金粒子の接触機会が小さくなるので粒子成長を抑制できる。また、バルク液の循環量を循環用開口部 124 の位置で 500 L/分以上にすることにより、供給管 128、130 から添加された溶液 L1、L2 を直ちにバルク液で希釈することができると共に、溶液 L1、L2 の添加流量を 20 L/分以上にすることで短時間で反応を終了させることができるので、微小サイズで単分散性に優れた合金粒子が生成される。この結果、粒子サイズが 1～100 nm のサイズ範囲で且つ粒子サイズの変動係数が 15% 以下を満足し、更には自己配列性に優れた合金粒子を作製することができる。

【0088】

尚、タンク内混合器法を実施する混合反応装置 120 は、上記構成に限定されるものではなく、バルク液で満たされた反応容器 122 内に、内部に高速回転する攪拌羽根 136 を有すると共に反応容器 122 内との間でバルク液を循環する開口部 124 が開口された混合器 126 を設けた装置を用い、合金粒子を作製するための溶液 L1、L2 を混合器 126 内に供給して液相法により混合反応させ

ると共に、混合反応溶液LMをバルク液の循環流により混合器126から反応容器122に排出できる構造のものであればよい。

【0089】

上述した①超高速攪拌法、②微小ギャップ混合法、③タンク内混合器法を実施する混合反応装置を用いて溶液L1と溶液L2とを混合することにより、合金粒子作製工程において微小サイズ、単分散性、変態容易性の全てを満足する合金粒子を作製することができる。

【0090】

上記した混合による還元反応の混合反応温度は、 $-5^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ の範囲で一定の温度とすることが好ましい。温度が -5°C 未満では水相が凝結して還元反応が不均一になるといった問題が生じ、 30°C を超えると、凝集又は沈澱が起り易く、系が不安定となることがある。好ましい還元温度は $0^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$ の範囲であり、より好ましくは $5^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$ の範囲である。ここで、「一定温度」とは、設定温度 $T (^{\circ}\text{C})$ とした場合、当該 T が $T \pm 3^{\circ}\text{C}$ の範囲にあることを言う。なお、このようにした場合であっても、当該 T の上限及び下限は上記の $-5^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ である。還元反応の時間は、逆ミセル容量の量等により適宜選択する必要があるが、1～30分とすることが好ましく、5～20分がより好ましい。

【0091】

上記還元工程において、溶液L1及び溶液L2の少なくとも何れかに、アミノ基又はカルボキシル基を1～3個有する少なくとも1種の分散剤を、作製しようとする合金粒子1モル当たり0.001～10モル添加することが好ましい。かかる分散剤を添加することで、より単分散で、凝集の無い合金粒子を得ることが可能となる。添加量が、0.001未満では、合金粒子の単分散性をより向上させられない場合があり、10モルを超えると凝集が起こる場合がある。

【0092】

分散剤としては、合金粒子表面に吸着する基を有する有機化合物が好ましい。具体的には、アミノ基、カルボキシ基、スルホン酸基またはスルフィン酸基を1～3個有するものであり、これらを単独または併用して用いることができる。

【0093】

構造式としては、 $R-NH_2$ 、 NH_2-R-NH_2 、 $NH_2-R(NH_2)-NH_2$ 、 $R-COOH$ 、 $COOH-R-COOH$ 、 $COOH-R(COOH)-COOH$ 、 $R-SO_3H$ 、 $SO_3H-R-SO_3H$ 、 $SO_3H-R(SO_3H)-SO_3H$ 、 $R-SO_2H$ 、 $SO_2H-R-SO_2H$ 、 $SO_2H-R(SO_2H)-SO_2H$ で表される化合物であり、式中のRは直鎖、分岐または環状の飽和、不飽和の炭化水素である。

【0094】

分散剤として特に好ましい化合物はオレイン酸である。オレイン酸はコロイドの安定化において周知の界面活性剤であり、鉄等の金属粒子を保護するのに用いられてきた。オレイン酸の比較的長い（たとえば、オレイン酸は18炭素鎖を有し長さは～20オングストローム（～2nm）である。オレイン酸は脂肪族ではなく二重結合が1つある）鎖は粒子間の強い磁気相互作用を打ち消す重要な立体障害を与える。

【0095】

エルカ酸やリノール酸など類似の長鎖カルボン酸もオレイン酸同様に（たとえば、8～22の間の炭素原子を有する長鎖有機酸を単独でまたは組み合わせて用いることができる）用いられる。オレイン酸は（オリーブ油など）容易に入手できる安価な天然資源であるので好ましい。また、オレイン酸から誘導されるオレイルアミンもオレイン酸同様有用な分散剤である。

【0096】

以上のような還元工程では、CuAu型あるいはCu₃Au型硬磁性規則合金相中のCo、Fe、Ni、Cr等の酸化還元電位が卑な金属（-0.2V（vs. N. H. E）程度以下の金属）が還元され、極小サイズで単分散な状態で析出するものと考えられる。その後、昇温段階および後述する熟成工程において、析出した卑な金属を核とし、その表面で、Pt、Pd、Rh等の酸化還元電位が貴な金属（-0.2V（vs. N. H. E）程度以上の金属）が卑な金属で還元されて置換、析出する。イオン化した卑な金属は還元剤で再度還元されて析出すると考えられる。このような繰返しによって、CuAu型あるいはCu₃Au型硬

磁性規則合金を形成し得る合金粒子が得られる。

【0097】

次に、還元工程終了後、混合反応溶液を前述した還元工程での混合反応温度である $-5^{\circ}\text{C}\sim 30^{\circ}\text{C}$ より高い熟成温度まで昇温する熟成工程について説明する。

(熟成工程)

熟成温度は、 $30\sim 90^{\circ}\text{C}$ で一定の温度とすることが好ましく、その温度は、還元反応の温度より高くする。また、熟成時間は、 $5\sim 180$ 分とすることが好ましい。熟成温度および時間が上記範囲より高温長時間側にずれると、凝集または沈殿が起きやすく、逆に低温短時間側にずれると、反応が完結しなくなり組成が変化することがある。好ましい熟成温度および時間は $40\sim 80^{\circ}\text{C}$ および $10\sim 150$ 分であり、より好ましい熟成温度および時間は $40\sim 70^{\circ}\text{C}$ および $20\sim 120$ 分である。

【0098】

ここで、「一定温度」とは、還元反応の温度の場合と同義（但し、この場合、「還元温度」は「熟成温度」となる）であるが、特に、上記熟成温度の範囲（ $30\sim 90^{\circ}\text{C}$ ）内で、還元反応の温度より 5°C 以上高いことが好ましく、 10°C 以上高いことがより好ましい。 5°C 未満では、処方通りの組成が得られないことがある。

【0099】

以上のような熟成工程では、還元工程で還元析出した卑な金属上に貴な金属が析出する。即ち、卑な金属上でのみ貴な金属の還元が起こり、卑な金属と貴な金属とが別々に析出することが無いため、効率良くCuAu型あるいはCu₃Au型硬磁性規則合金を形成し得る合金粒子を、高収率で処方組成比どおりに作製することが可能で、所望の組成に制御することができる。また、熟成の際の温度の搅拌速度を適宜調整することで、得られる合金粒子の粒径を所望なものとすることができる。

【0100】

熟成を行った後は、水と1級アルコールとの混合溶液で熟成後の溶液を洗浄し

、その後、1級アルコールで沈殿化処理を施して沈殿物を生成させ、該沈殿物を有機溶媒で分散させる洗浄・分散工程を設けることが好ましい。

【0101】

かかる洗浄・分散工程を設けることで、不純物が除去され、磁気記録媒体の磁性層を塗布により形成する際の塗布性をより向上させることができる。洗浄および分散は、少なくともそれぞれ1回、好ましくは、それぞれ2回以上行う。

【0102】

洗浄で用いる1級アルコールとしては、特に限定されるものではないが、メタノール、エタノール等が好ましい。体積混合比（水／1級アルコール）は、10／1～2／1の範囲であることが好ましく、5／1～3／1の範囲にあることがより好ましい。水の比率が高くと、界面活性剤が除去されにくくなることがあり、逆に1級アルコールの比率が高くと、凝集を起こしてしまうことがある。

【0103】

以上のようにして、溶液中に分散した合金粒子（合金粒子含有液）が得られる。

【0104】

当該合金粒子は、単分散であるため、支持体に塗布しても、これらが凝集することなく均一に分散した状態を保つことができる。従って、アニール処理を施しても、それぞれの合金粒子が凝集することがないため、効率良く硬磁性化することが可能で、塗布適性に優れる。更に、当該合金粒子は、上述した高圧混合法を行って作製することで自己配列性に優れており、アニール処理を施すことにより、容易且つ確実に不規則相から規則相に変態される。これにより、効率良く硬磁性化することができる。

【0105】

後述する酸化処理前の合金粒子の粒径は、ノイズを下げる観点から小さいことが好ましいが、小さすぎるとアニール後に超常磁性となり、磁気記録に不適當となることがある。一般に、1～100 nmであることが好ましく、3～20 nmであることがより好ましく、3～10 nmであることがさらに好ましい。

（還元法）

ここで、合金粒子を作製する一般的な還元法について述べる。

【0106】

還元法でCuAu型あるいはCu₃Au型強磁性規則合金を形成し得る合金粒子を作製するには種々の方法があるが、少なくとも、酸化還元電位が卑な金属（以下、単に「卑な金属」ということがある）と、酸化還元電位が貴な金属（以下、単に「貴な金属」ということがある）と、を有機溶剤もしくは水、または有機溶剤と水との混合溶液中で還元剤等を使用して還元する方法を適用することが好ましい。卑な金属と貴な金属との還元順序は、特に限定されず、同時に還元してもよい。

【0107】

前記有機溶剤としては、アルコール、ポリアルコール等を使用することが可能で、アルコールとしては、メタノール、エタノール、ブタノール等が挙げられ、ポリアルコールとしては、エチレングリコール、グリセリン等が挙げられる。

【0108】

なお、CuAu型あるいはCu₃Au型強磁性規則合金の例としては、既述の逆ミセル法の場合と同様である。

【0109】

また、貴な金属を先に析出させて合金粒子を調製する方法としては、特願2001-269255号の段落18～30等に記載の方法等を適用することができる。

【0110】

酸化還元電位が貴な金属としては、Pt、Pd、Rh等が好ましく用いることができ、H₂PtCl₆・6H₂O、Pt(CH₃COCHCOCH₃)₂、RhCl₃・3H₂O、Pd(OCOCH₃)₂、PdCl₂、Pd(CH₃COCHCOCH₃)₂等を溶媒に溶解して用いることができる。溶液中の金属の濃度は、0.1～1000 μmol/mlが好ましく、0.1～100 μmol/mlがより好ましい。

【0111】

また、酸化還元電位が卑な金属としては、Co、Fe、Ni、Crを好ましく

用いることができ、特に好ましくは、Fe、Coである。このような金属は、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{OCCCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等を溶媒に溶解して用いることができる。溶液中の金属の濃度は、 $0.1 \sim 1000 \mu\text{mol/ml}$ が好ましく、 $0.1 \sim 100 \mu\text{mol/ml}$ がより好ましい。

【0112】

また、記述の逆ミセル法と同様に2元系合金に、第三元素を加える事で硬磁性規則合金への、変態温度を下げる事が好ましい。添加量としては逆ミセル法と同様である。

【0113】

例えば、還元剤を用いて卑な金属と貴な金属とをこの順に還元して析出させる場合、 -0.2V (vs. N. H. E) より卑な還元電位を持つ還元剤を用いて卑な金属あるいは卑な金属と貴な金属の一部を還元したものを、貴な金属源に加え酸化還元電位が -0.2V (vs. N. H. E) より貴な還元剤を用いて還元した後、 -0.2V (vs. N. H. E) より卑な還元電位を持つ還元剤を用いて還元する事が好ましい。

【0114】

酸化還元電位は系のpHに依存するが、酸化還元電位が -0.2V (vs. N. H. E) より貴な還元剤には、1, 2-ヘキサデカンジオール等のアルコール類、グリセリン類、 H_2 、 HCHO が好ましく用いられる。

【0115】

-0.2V (vs. N. H. E) より卑な還元剤には $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ 、 H_2PO_2^- 、 BH_4^- 、 N_2H_5^+ 、 H_2PO_3^- が好ましく用いる事ができる。

【0116】

なお、卑な金属の原料として、Feカルボニル等の0価の金属化合物と用いる場合は、特に卑な金属の還元剤は必要ない。

【0117】

貴な金属を還元析出させる際に吸着剤を存在させる事で合金粒子を安定して調製することができる。吸着剤としてはポリマーや界面活性剤を使用することが好

ましい。

【0118】

前記ポリマーとしては、ポリビニルアルコール (PVA)、ポリN-ビニル-2ピロリドン (PVP)、ゼラチン等が挙げられる。なかでも、特に好ましくは PVP である。

【0119】

また、分子量は2万～6万が好ましく、より好ましくは3万～5万である。ポリマーの量は生成する合金粒子の質量の0.1～10倍であることが好ましく、0.1～5倍がより好ましい。

【0120】

吸着剤として好ましく用いられる界面活性剤は、一般式： $R-X$ 、で表される長鎖有機化合物である「有機安定剤」を含むことが好ましい。上記一般式中のRは、直鎖または分岐 hidrocarbon またはフルオロカーボン鎖である「テール基」であり、通常8～22個の炭素原子を含む。また、上記一般式中のXは、合金粒子表面に特定の化学結合を提供する部分 (X) である「ヘッド基」であり、スルフィネート ($-SOOH$)、スルホネート ($-SO_2OH$)、ホスフィネート ($-POOH$)、ホスホネート ($-OPO(OH)_2$)、カルボキシレート、およびチオールのいずれかであることが好ましい。

【0121】

前記有機安定剤としては、スルホン酸 ($R-SO_2OH$)、スルフィン酸 ($R-SOOH$)、ホスフィン酸 (R_2POOH)、ホスホン酸 ($R-OPO(OH)_2$)、カルボン酸 ($R-COOH$)、チオール ($R-SH$) 等のいずれかであることが好ましい。これらのなかでも、逆ミセル法と同様のオレイン酸が特に好ましい。

【0122】

前記ホスフィンと有機安定剤との組合せ (トリオルガノホスフィン/酸等) は、粒子の成長および安定化に対する優れた制御性を提供することができる。ジデシルエーテルおよびジドデシルエーテルも用いることができるが、フェニルエーテルまたはn-オクチルエーテルはその低コストおよび高沸点のため溶媒として

好適に用いられる。

【0123】

しかし、合金粒子を作製する一般的な還元法では、本発明のような高速攪拌法を利用した混合反応における混合反応温度である $-5^{\circ}\text{C}\sim 30^{\circ}\text{C}$ に比べて高い温度で行っている。即ち、反応は必要な合金粒子および溶媒の沸点により $80^{\circ}\text{C}\sim 360^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度で行うことが通常であり、 $80^{\circ}\text{C}\sim 240^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。一般の還元法の場合には温度がこの温度範囲より低いと粒子が成長しないことがある。温度がこの範囲より高いと粒子は制御されないで成長し、望ましくない副産物の生成が増加することがあるためである。

【0124】

合金粒子の粒径は逆ミセル法と同様で、 $1\sim 100\text{nm}$ が好ましく、より好ましくは $3\sim 20\text{nm}$ であり、さらに好ましくは $3\sim 10\text{nm}$ であり、本発明と同様である。

【0125】

粒子サイズ（粒径）を大きくする方法としては種晶法が有効である。磁気記録媒体として用いるには合金粒子を最密充填することが記録容量を高くする上で好ましく、そのためには、合金粒子のサイズの標準偏差は10%未満が好ましく、より好ましくは5%以下である。本発明では、合金粒子のサイズを変動係数で規定しており、変動係数が15%以下であり、好ましくは10%以下である。

【0126】

粒子サイズが小さすぎると超常磁性となり好ましくない。そこで粒子サイズを大きくするため既述のように、種晶法を用いることが好ましい。その際、粒子を構成する金属より貴な金属を析出させるケースが出てくる。このとき、粒子の酸化が懸念されるため、予め粒子を水素化処理することが好ましい。

【0127】

合金粒子の最外層は酸化防止の観点から貴な金属にすることが好ましいが、凝集しやすいため、本発明では貴な金属と卑な金属との合金であることが好ましい。かかる構成は、既述のような、液相法によれば容易かつ効率良く実現させることができる。

【0128】

合金粒子合成後に溶液から塩類を除くことは、合金粒子の分散安定性を向上させる意味から好ましい。脱塩にはアルコールを過剰に加え、軽凝集を起こし、自然沈降あるいは遠心沈降させ塩類を上澄みと共に除去する方法があるが、このような方法では凝集が生じやすいため、限外濾過法を採用することが好ましい。

【0129】

以上のようにして、溶液中に分散した合金粒子（合金粒子含有液）が得られる。

【0130】

合金粒子の粒径評価には透過型電子顕微鏡（TEM）を用いることができる。合金粒子もしくは磁性粒子の結晶系を決めるにはTEMによる電子回折でもよいが、X線回折を用いた方が精度が高いため好ましい。合金粒子もしくは磁性粒子の内部の組成分析には、電子線を細く絞ることができるFE-TEMにEDAXを付け評価することが好ましい。また、合金粒子もしくは磁性粒子の磁氣的性質の評価はVSMを用いて行うことができる。

[酸化処理工程]

作製した合金粒子に酸化処理を施すことで、後の非酸化性雰囲気下でアニール処理を施す際の温度を高くすることなく、硬磁性を有する磁性粒子を効率よく製造することができる。これは、以下に説明する現象によると考えられる。

【0131】

すなわち、まず、合金粒子を酸化することで、その結晶格子上に酸素が進入する。酸素が進入した状態でアニール処理を行うと、熱により酸素が結晶格子上から脱離する。酸素が脱離することで欠陥が生じ、かかる欠陥を通じて合金を構成する金属原子の移動が容易になるため、比較的低温でも相変態が起こりやすくなると考えられる。従って、記述した高圧混合法により作製された自己配列性の良い合金粒子に酸化処理を行うことで、アニール処理の温度を下げるが一層可能となる。

【0132】

かかる現象は、例えば、酸化処理後の合金粒子とアニール処理を行った磁性粒

子とを EXAFS (広範囲 X 線吸収微細構造) 測定することで、推察される。

【0133】

例えば、Fe-Pt 合金粒子で酸化処理を施さない合金粒子では、Fe 原子と、Pt 原子や Fe 原子との結合の存在が確認できる。

【0134】

これに対し、酸化処理を施した合金粒子では、Fe 原子と酸素原子との結合の存在を確認できる。しかし、Pt 原子や Fe 原子との結合はほとんど見えなくなる。このことは、酸素原子により Fe-Pt、Fe-Fe の結合が切られていることを意味する。これによりアニール時に Pt 原子や Fe 原子が動きやすくなったと考えられる。

【0135】

そして、当該合金粒子にアニール処理を施した後は、酸素の存在を確認することができず、Fe 原子の周りには Pt 原子や Fe 原子との結合の存在が確認できる。

【0136】

上記現象を考慮すれば、酸化しないと相変態が進行しにくくなりアニール処理温度を高くする必要があることがわかる。しかし、過度に酸化すると Fe 等の酸化されやすい金属と酸素との相互作用が強くなりすぎて金属酸化物が生成してしまうことも考えられる。

【0137】

よって、合金粒子の酸化状態を制御することが重要となり、そのためには酸化処理条件を最適なものに設定する必要がある。

【0138】

酸化処理は、例えば、既述の液相法などにより合金粒子を作製した場合は、作製した後の合金粒子含有液に少なくとも酸素を含有するガスを供給すればよい。

【0139】

このときの酸素分圧は、全圧の 10～100% とすることが好ましく、15～50% とすることが好ましい。また、酸化処理温度は、0～100℃ とすることが好ましく、15～80℃ とすることが好ましい。

【0140】

合金粒子の酸化状態は、EXAFS等で評価することが好ましく、Fe等の卑な金属と酸素との結合数は、酸素によりFe-Fe結合、Pt-Fe結合を切るという観点から、0.5～4であることが好ましく、1～3であることがより好ましい。

[アニール処理工程]

酸化処理を施した合金粒子は不規則相である。既述のように不規則相では硬磁性は得られない。そこで、規則相とするためには、熱処理（アニール）を施す必要がある。熱処理は、示差熱分析（DTA）を用い、合金粒子を構成する合金が規則不規則変態する変態温度を求め、その温度以上で行う事が必要である。

【0141】

上記変態温度は、通常500°C程度であるが、既述の還元工程において高圧混合法で混合することで、作製された合金粒子の自己配列性が向上するので、通常温度よりも下げることが可能である。従って、アニール処理温度は100°C以上とすることが好ましく、100～500°Cとすることがより好ましい。また、第三元素の添加によっても下がることもある。

【0142】

また、粒子状態でアニール処理を施すと粒子の移動が起こりやすく融着が生じやすい。このため高い保磁力は得られるが粒子サイズが大きくなる欠点を有しやすい。従ってアニール処理は、合金粒子の凝集を防ぐ観点から、支持体上などで塗布した状態で行うことが好ましい。

【0143】

さらに、支持体上で合金粒子をアニールして磁性粒子とすることで、かかる磁性粒子からなる層を磁性層とした磁気記録媒体に供することができる。

【0144】

支持体としては、磁気記録媒体に使用される支持体であれば、無機物および有機物のいずれでもよい。

【0145】

無機物の支持体としては、Al、Al-Mg、Mg-Al-LMn等のMg合

金、ガラス、石英、カーボン、シリコン、セラミックス等が用いられる。これらの支持体は耐衝撃性に優れ、また薄型化や高速回転に適した剛性を有する。また、有機物の支持体と比較して、熱に強い特徴を有している。

【0146】

有機物の支持体としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル類；ポリオレフィン類；セルローストリアセテート、ポリカーボネート、ポリアミド（脂肪族ポリアミドやアラミド等の芳香族ポリアミドを含む）、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルホン、ポリベンゾオキサゾール；等を用いる事ができる。

【0147】

支持体上に合金粒子を塗布するには、前記酸化処理を施した後の合金粒子含有液に必要な応じて種々の添加剤を添加して、支持体上に塗布すればよい。

【0148】

このときの合金粒子の含有量は所望の濃度（0.01～0.1mg/ml）とすることが好ましい。

【0149】

支持体に塗布する方法としては、エアードクターコート、ブレードコート、ロッドコート、押出しコート、エアナイフコート、スクイズコート、含浸コート、リバースロールコート、トランスファーロールコート、グラビヤコート、キスコート、キャストコート、スプレーコート、スピンコート等が利用できる。

【0150】

アニール処理を施す際の雰囲気としては、相変態を効率良く進行させ合金の酸化を防ぐため、 H_2 、 N_2 、Ar、He、Ne等の非酸化性雰囲気下とする。

【0151】

特に、酸化処理により格子上に存在する酸素を脱離させる観点から、メタン、エタン、 H_2 等の還元性雰囲気とすることが好ましい。さらに、粒径維持の観点から、還元性雰囲気下の磁場中でアニール処理を行うことが好ましい。なお、 H_2 雰囲気とする場合は防爆の観点から、不活性ガスを混合させることが好ましい。

【0152】

また、アニール時に粒子の融着を防止するために、変態温度以下、不活性ガス中で一旦アニール処理を行い、分散剤を炭化した後、還元性雰囲気中で変態温度以上でアニール処理を行うことが好ましい。このとき、必要に応じて変態温度以下の前記アニール処理後に、合金粒子からなる層上にSi系の樹脂等を塗布し、変態温度以上でアニール処理を行うことが最も好ましい態様である。

【0153】

以上のようなアニール処理を施すことで、合金粒子が不規則相から規則相に相変態し、硬磁性を有する磁性粒子が得られる。

【0154】

既述の本発明の磁性粒子の製造方法により製造される磁性粒子は、その保磁力が $95.5 \sim 955 \text{ kA/m}$ ($1200 \sim 12000 \text{ Oe}$)であることが好ましく、磁気記録媒体に適用した場合、記録ヘッドが対応できることを考慮して $95.5 \sim 398 \text{ kA/m}$ ($1200 \sim 5000 \text{ Oe}$)であることがより好ましい。

【0155】

また、当該磁性粒子の粒径は $1 \sim 100 \text{ nm}$ であることが好ましく、 $3 \sim 20 \text{ nm}$ であることがより好ましく、 $3 \sim 10 \text{ nm}$ であることがさらに好ましい。

<<磁気記録媒体>>

本発明の磁気記録媒体は、その磁性層に磁性粒子を含有し、当該磁性粒子が既述の本発明の磁性粒子の製造方法により製造される磁性粒子であることを特徴とする。

【0156】

当該磁気記録媒体としては、ビデオテープ、コンピューターテープ等の磁気テープ；フロッピー（R）ディスク、ハードディスク等の磁気ディスク；等が挙げられる。既述のように支持体上に合金粒子（合金粒子含有液）を塗布し、アニール処理を施して磁性粒子とした場合は、かかる磁性粒子からなる層を磁性層とすることができる。また、支持体上で合金粒子をアニール処理せず、粒子の状態でアニール処理を行って磁性粒子を作製した場合は、当該磁性粒子をオープンニ-

ダー、3本ロールミル等で混練した後、サンドグラインダー等で微分散して塗布液を調製し、公知の方法で支持体上にこれを塗布し磁性層を形成すればよい。

【0157】

形成される磁性層の厚さは、適用される磁気記録媒体の種類にもよるが、4 nm～1 μmであることが好ましく、4 nm～100 nmであることがより好ましい。

【0158】

本発明の磁気記録媒体は、磁性層のほかに必要に応じて他の層を有していてもよい。例えば、ディスクの場合、磁性層の反対側の面にさらに磁性層や非磁性層を設けることが好ましい。テープの場合、磁性層の反対側の不溶性支持体面上にバック層を設けることが好ましい。

【0159】

また、磁性層上に非常に薄い保護膜を形成することで、耐磨耗性を改善し、さらにその保護膜上に潤滑剤を塗布して滑り性を高めることによって、十分な信頼性を有する磁気記録媒体とすることができる。

【0160】

保護膜の材質としては、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化コバルト、酸化ニッケルなどの酸化物；窒化チタン、窒化ケイ素、窒化ホウ素などの窒化物；炭化ケイ素、炭化クロム、炭化ホウ素等の炭化物；グラファイト、無定型カーボンなどの炭素（カーボン）；等があげられるが、特に好ましくは、一般に、ダイヤモンドライクカーボンと呼ばれる硬質の非晶質のカーボンである。

【0161】

カーボンからなるカーボン保護膜は、非常に薄い膜厚で十分な耐磨耗性を有し、摺動部材に焼き付きを生じ難いため、保護膜の材料としては好適である。

【0162】

カーボン保護膜の形成方法として、ハードディスクにおいては、スパッタリング法が一般的であるがビデオテープ等の連続成膜を行う必要のある製品ではより成膜速度の高いプラズマCVDを用いる方法が多数提案されている。従って、これらの方法を適用することが好ましい。

【0163】

中でもプラズマインジェクションCVD (PI-CVD) 法は成膜速度が非常に高く、得られるカーボン保護膜も硬質かつピンホールが少ない良質な保護膜が得られると報告されている（例えば、特開昭61-130487号公報、特開昭63-279426号公報、特開平3-113824号公報等）。

【0164】

このカーボン保護膜は、ピッカース硬度で 1000 Kg/mm^2 以上であることが好ましく、 2000 Kg/mm^2 以上であることがより好ましい。また、その結晶構造はアモルファス構造であり、かつ非導電性であることが好ましい。

【0165】

そして、カーボン保護膜として、ダイヤモンド状炭素（ダイヤモンドライクカーボン）膜を使用した場合、この構造はラマン光分光分析によって確認することができる。すなわち、ダイヤモンド状炭素膜を測定した場合には、 $1520\sim 1560\text{ cm}^{-1}$ にピークが検出されることによって確認することができる。炭素膜の構造がダイヤモンド状構造からずれてくるとラマン光分光分析により検出されるピークが上記範囲からずれるとともに、保護膜としての硬度も低下する。

【0166】

このカーボン保護膜を形成するための炭素原料としては、メタン、エタン、プロパン、ブタン等のアルカン；エチレン、プロピレン等のアルケン；アセチレン等のアルキン；をはじめとした炭素含有化合物を用いることが好ましい。また、必要に応じてアルゴンなどのキャリアガスや膜質改善のための水素や窒素などの添加ガスを加えることができる。

【0167】

カーボン保護膜の膜厚が厚いと、電磁変換特性の悪化や磁性層に対する密着性の低下が生じ、膜厚が薄いと耐磨耗性が不足する。従って、膜厚は、 $2.5\sim 20\text{ nm}$ とすることが好ましく、 $5\sim 10\text{ nm}$ とすることがより好ましい。

【0168】

また、この保護膜と基板となる磁性層の密着性を改善するために、あらかじめ磁性層表面を不活性ガスでエッチングしたり、酸素等の反応性ガスプラズマに曝

して表面改質する事が好ましい。

【0169】

磁性層は電磁変換特性を改善するため重層構成としたり、磁性層の下に公知の非磁性下地層や中間層を有していてもよい。走行耐久性および耐食性を改善するため、既述のように、上記磁性層もしくは保護膜上に潤滑剤や防錆剤を付与することが好ましい。添加する潤滑剤としては公知の炭化水素系潤滑剤、フッ素系潤滑剤、極圧添加剤などが使用できる。

【0170】

炭化水素系潤滑剤としては、ステアリン酸、オレイン酸等のカルボン酸類；ステアリン酸ブチル等のエステル類；オクタデシルスルホン酸等のスルホン酸類；リン酸モノオクタデシル等のリン酸エステル類；ステアリルアルコール、オレイルアルコール等のアルコール類；ステアリン酸アミド等のカルボン酸アミド類；ステアリルアミン等のアミン類；などが挙げられる。

【0171】

フッ素系潤滑剤としては、上記炭化水素系潤滑剤のアルキル基の一部または全部をフルオロアルキル基もしくはパーフルオロポリエーテル基で置換した潤滑剤が挙げられる。

【0172】

パーフルオロポリエーテル基としては、パーフルオロメチレンオキシド重合体、パーフルオロエチレンオキシド重合体、パーフルオロ n -プロピレンオキシド重合体 $(CF_2CF_2CF_2O)_n$ 、パーフルオロイソプロピレンオキシド重合体 $(CF(CF_3)CF_2O)_n$ またはこれらの共重合体等である。

【0173】

また、炭化水素系潤滑剤のアルキル基の末端や分子内に水酸基、エステル基、カルボキシル基などの極性官能基を有する化合物が、摩擦力を低減する効果が高く好適である。

【0174】

さらに、この分子量は、500～5000、好ましくは1000～3000である。500未満では揮発性が高く、また潤滑性が低いことがある。また、

5000を超えると、粘度が高くなるため、スライダーとディスクが吸着しやすく、走行停止やヘッドクラッシュなどを発生しやすくなることがある。

【0175】

このパーフルオロポリエーテルは、具体例的には、アウジモンド社製のFOMBLIN、デュポン社製のKRYTOXなどの商品名で市販されている。

【0176】

極圧添加剤としては、リン酸トリラクリル等のリン酸エステル類；亜リン酸トリラクリル等の亜リン酸エステル類；トリチオ亜リン酸トリラウリル等のチオ亜リン酸エステルやチオリン酸エステル類；二硫化ジベンジル等の硫黄系極圧剤；などが挙げられる。

【0177】

前記潤滑剤は単独もしくは複数を併用して使用される。これらの潤滑剤を磁性層もしくは保護膜上に付与する方法としては、潤滑剤を有機溶剤に溶解し、ワイヤーバー法、グラビア法、スピンコート法、ディップコート法等で塗布するか、真空蒸着法によって付着させればよい。

【0178】

防錆剤としては、ベンゾトリアゾール、ベンゾイミダゾール、プリン、ピリミジン等の窒素含有複素環類およびこれらの母核にアルキル側鎖等を導入した誘導体；ベンゾチアゾール、2-メルカプトンベンゾチアゾール、テトラザインデン環化合物、チオウラシル化合物等の窒素および硫黄含有複素環類およびこの誘導体；等が挙げられる。

【0179】

既述のように、磁気記録媒体が磁気テープ等の場合は、非磁性支持体の磁性層が形成されていない面にバックコート層（バックニング層）が設けられていてもよい。バックコート層は、非磁性支持体の磁性層が形成されていない面に、研磨材、帯電防止剤などの粒状成分と結合剤とを公知の有機溶剤に分散したバックコート層形成塗料を塗布して設けられる層である。

【0180】

粒状成分として各種の無機顔料やカーボンブラックを使用することができ、ま

た結合剤としてはニトロセルロース、フェノキシ樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン等の樹脂を単独またはこれらを混合して使用することができる。

【0181】

また、合金粒子含有液の塗布面およびバックコート層が形成される面には、公知の接着剤層が設けられていてもよい。以上のようにして製造される磁気記録媒体は、表面の中心線平均粗さが、カットオフ値 0.25 mm において、好ましくは 0.1 ~ 5 nm、より好ましくは 1 ~ 4 nm の範囲とする。このように、極めて優れた平滑性を有する表面とすることが、高密度記録用の磁気記録媒体として好ましいからである。

【0182】

このような表面を得る方法として、磁性層を形成した後にカレンダー処理を施す方法が挙げられる。また、バーニッシュ処理を施してもよい。

【0183】

得られた磁気記録媒体は、適宜、打ち抜き機で打ち抜いたり、裁断機などを使用して所望の大きさに裁断して使用することができる。

【0184】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の磁性粒子の製造方法によれば、合金粒子作製工程において微小サイズ、単分散性、変態容易性の全てを満足する合金粒子を作製することができるので、性能の良い磁性粒子を製造することができる。

【0185】

また、本発明により製造した磁性粒子を磁性層に含有する本発明の磁気記録媒体は、ノイズが低く、高記録密度な高品質の性能を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の磁性粒子の製造方法における合金粒子作製工程で超高速攪拌法を実施する混合反応装置の構造を示した好ましい概念図

【図2】

本発明の磁性粒子の製造方法における合金粒子作製工程で微小ギャップ混合法

を実施する混合反応装置の構造を示した好ましい概念図

【図 3】

図 2 の混合反応装置を横方向に切断した断面図

【図 4】

微小ギャップ混合法を実施する混合反応装置の変形例を説明する断面図

【図 5】

微小ギャップ混合法を実施する混合反応装置の更に別の変形例を説明する断面図

【図 6】

本発明の磁性粒子の製造方法における合金粒子作製工程でタンク内混合器法を実施する混合反応装置の構造を示した好ましい概念図

【図 7】

図 6 の混合反応装置における混合器の拡大図

【図 8】

図 7 の混合器における流量調整バルブを説明する説明図

【図 9】

従来の混合反応装置を説明する説明図

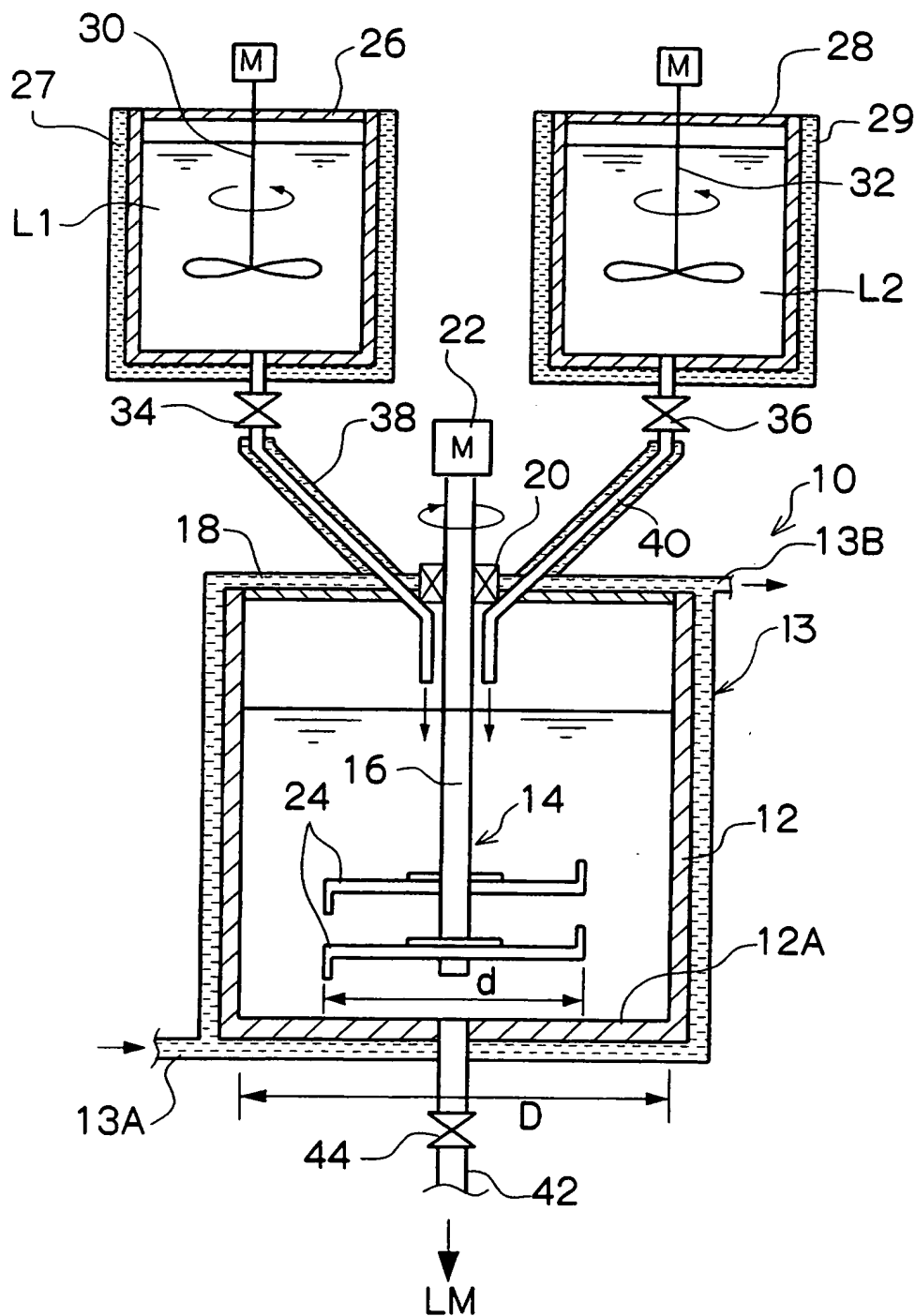
【符号の説明】

10…超高速攪拌法を実施する混合反応装置、12…混合器、13…ジャケット、14…高速攪拌機、16…回転軸、20…軸受、24…攪拌羽根、26…第1の調製タンク、28…第2の調製タンク、30、32…攪拌機、34、36…バルブ、38、40…添加配管、42…排出管、50…微小ギャップ混合法を実施する混合反応装置、51、69、71、81、83…ジャケット、52…混合器、54…回転ドラム、56…回転軸、58…軸受、62…微小間隙、64…第1の調製タンク、66…第2の調製タンク、68、70…攪拌機、72、74…バルブ、76、78…供給ポンプ、80、82…供給配管、84、86…供給口、88…排出口、90…排出管、92…フラット円板、120…タンク内混合器法を実施する混合反応装置、122…反応容器、123…ジャケット、124…循環用開口部、126…混合器、128、130…添加配管、132…回転軸、

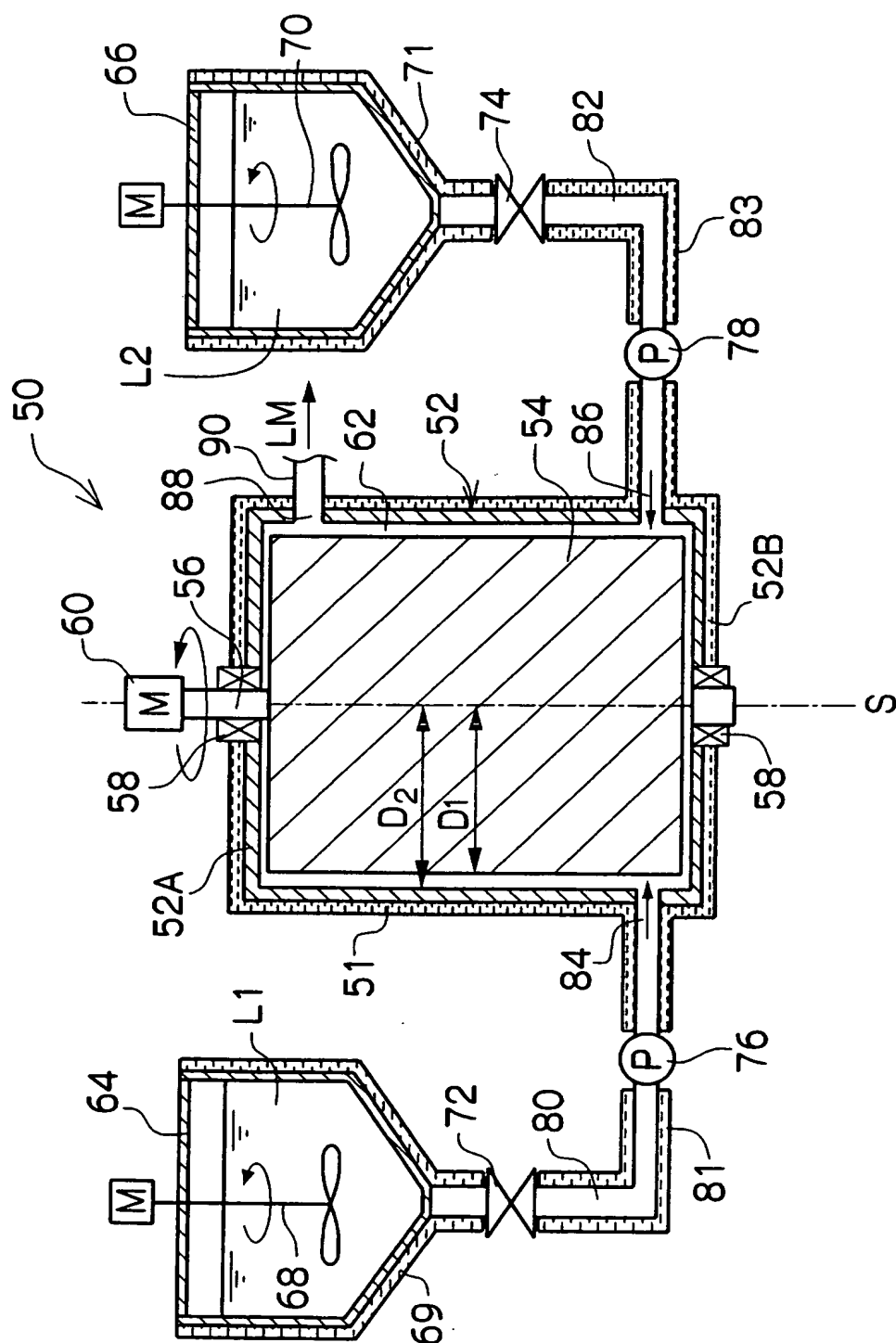
1 3 4 …上部攪拌羽根、1 3 6 …下部攪拌羽根、1 4 0 …流量調整バルブ、1 4
2 …バルブ本体、1 4 4 …弁箱、1 4 6 …弁板、1 4 8 …流入室、1 5 0 …弁室
、1 5 2 …流入口、1 5 4 …流出口、1 5 6 …弁棒

【書類名】 図面

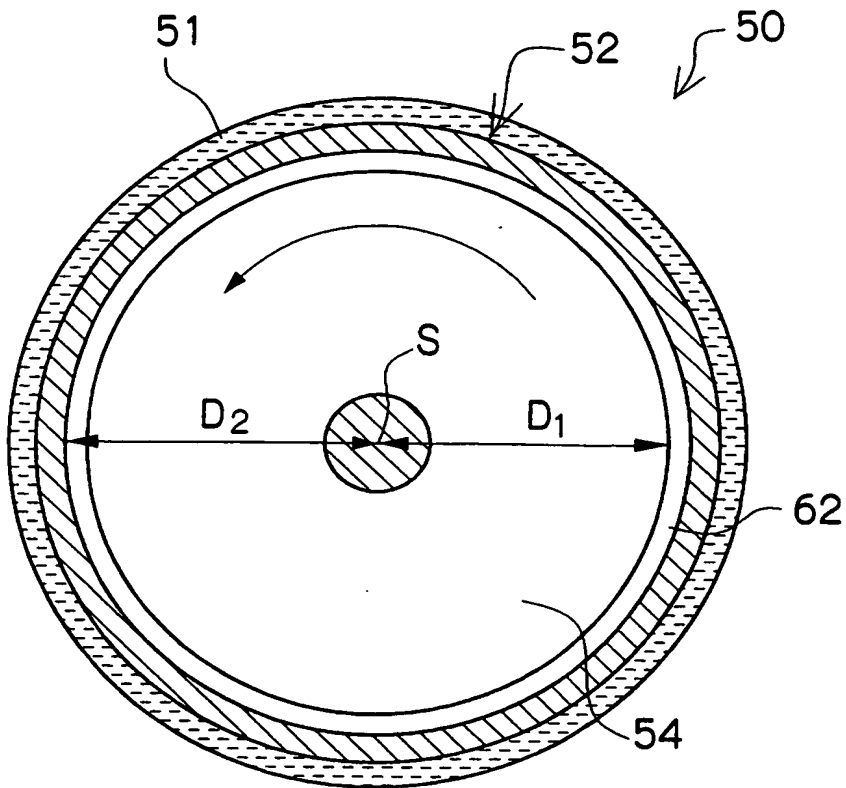
【図 1】



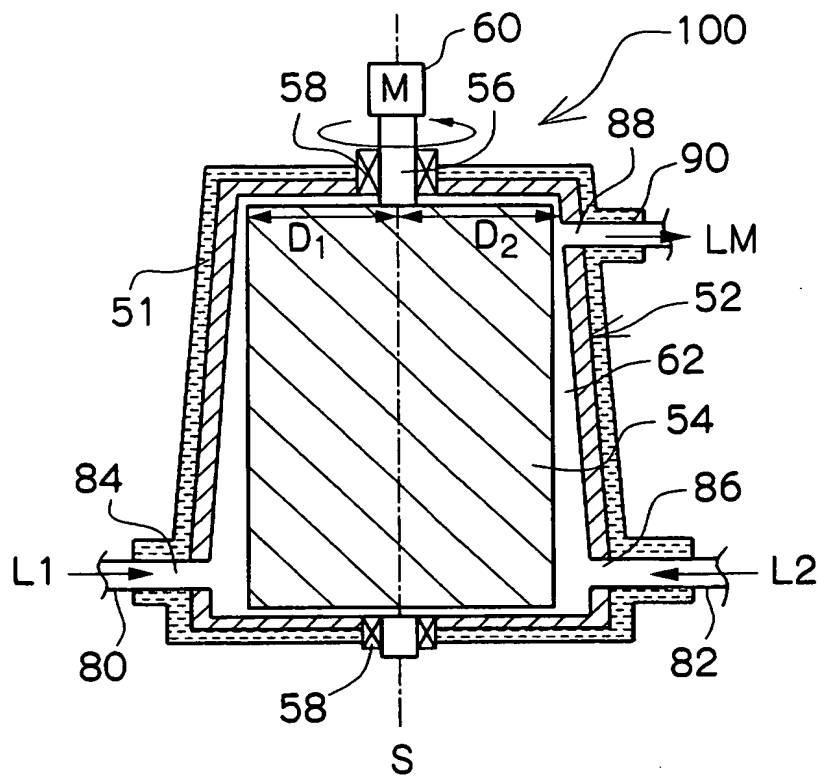
【図 2】



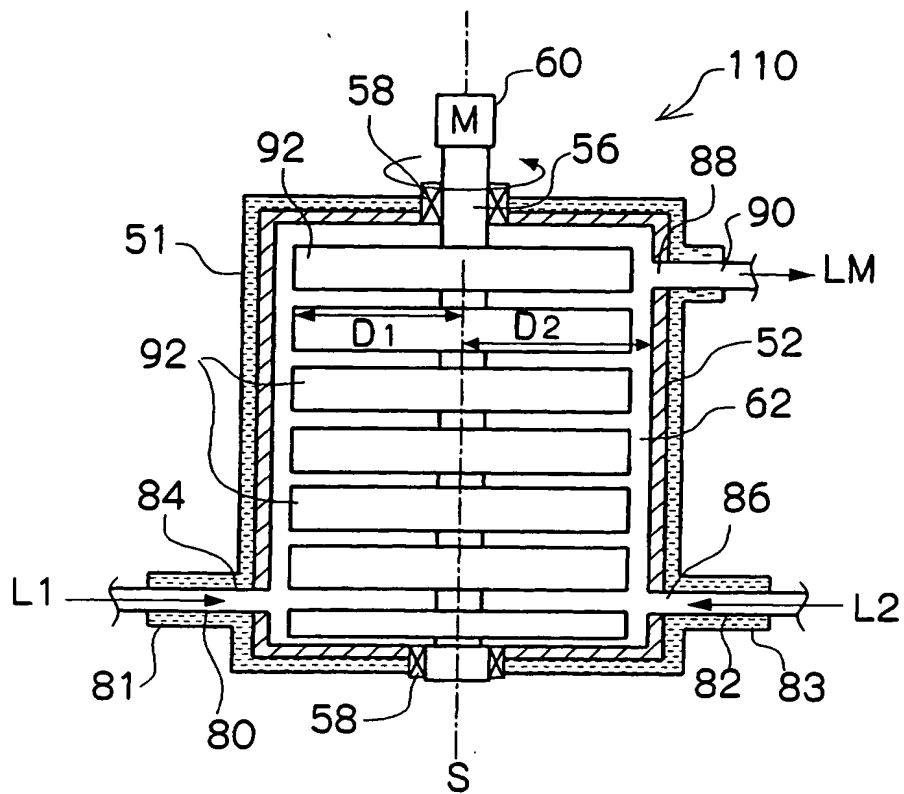
【図 3】



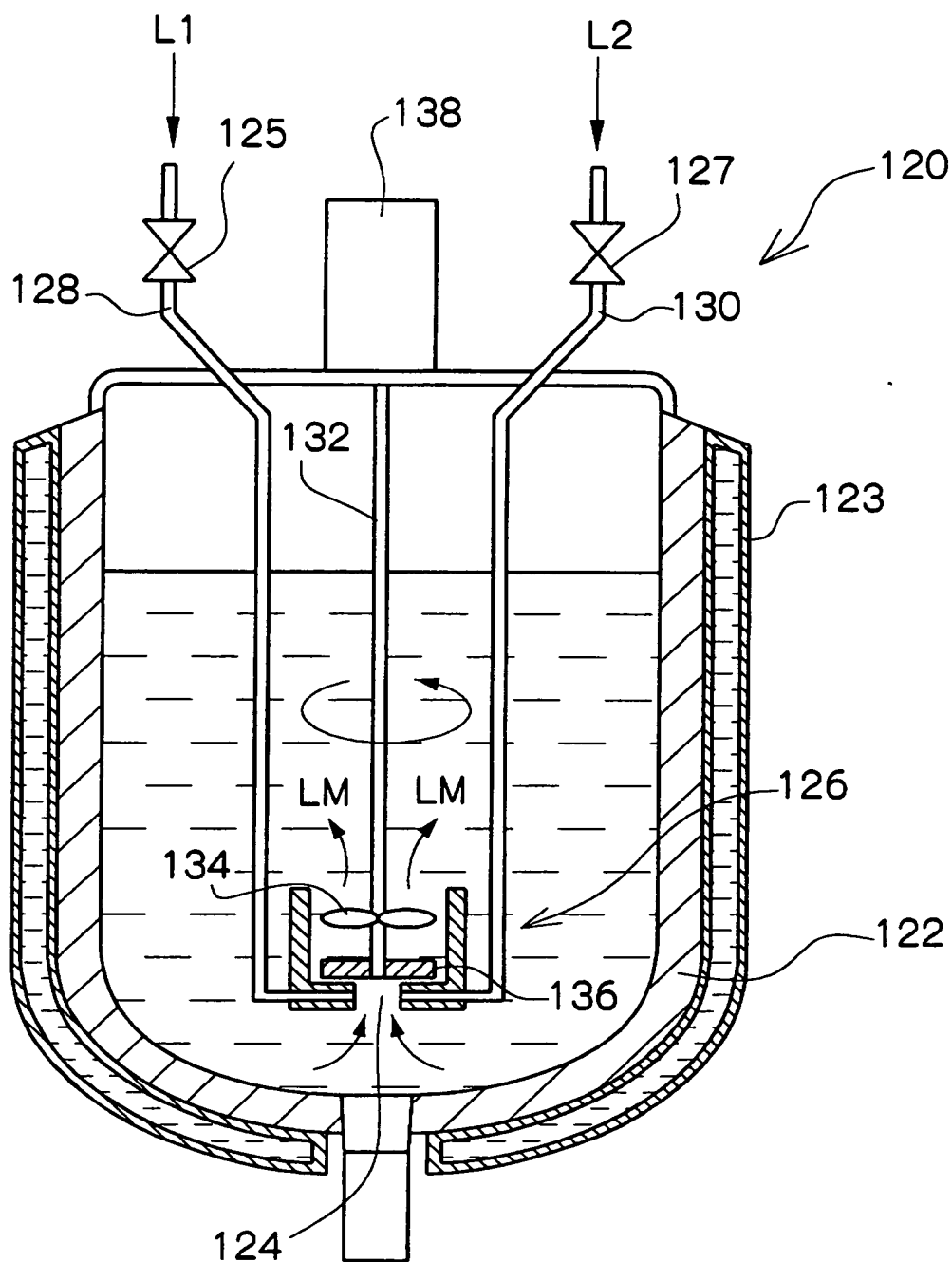
【図 4】



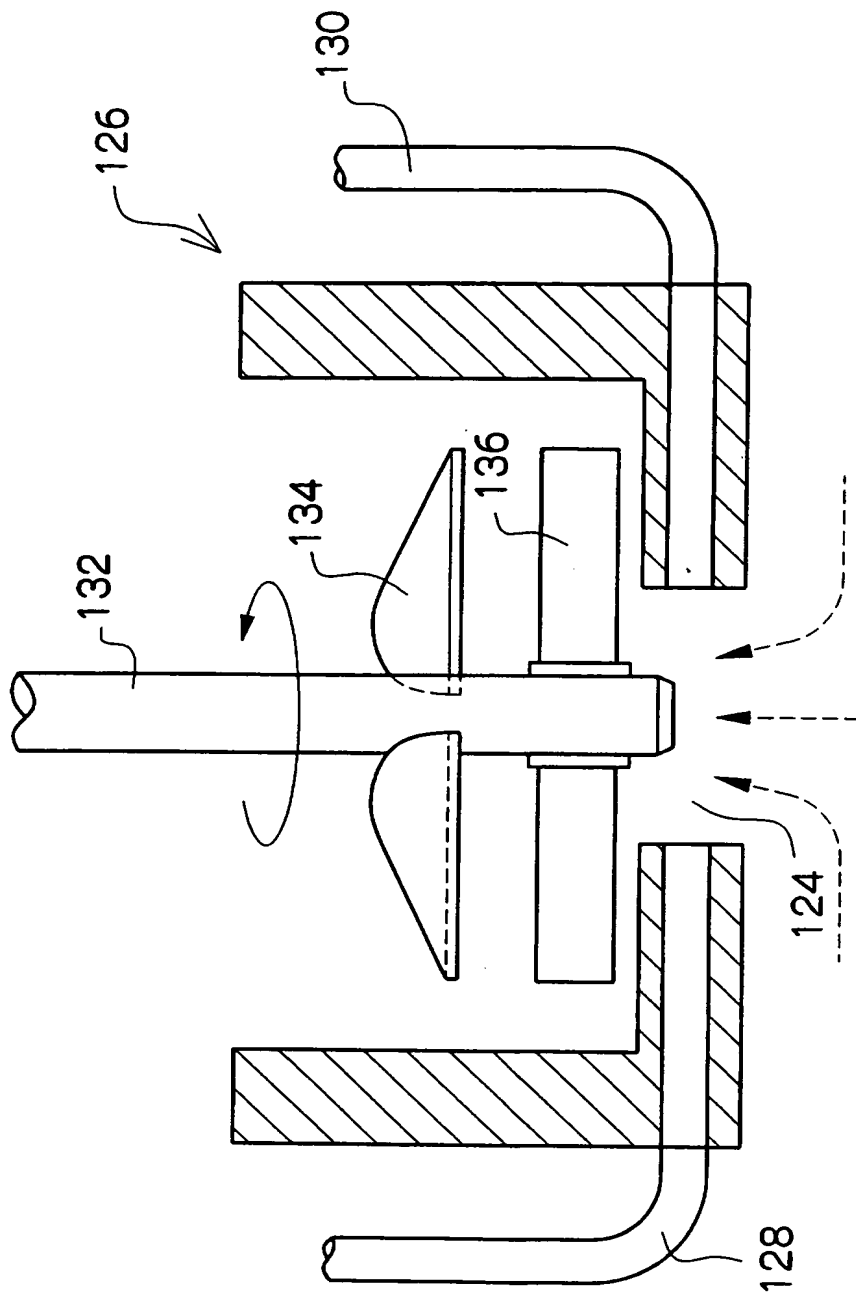
【図 5】



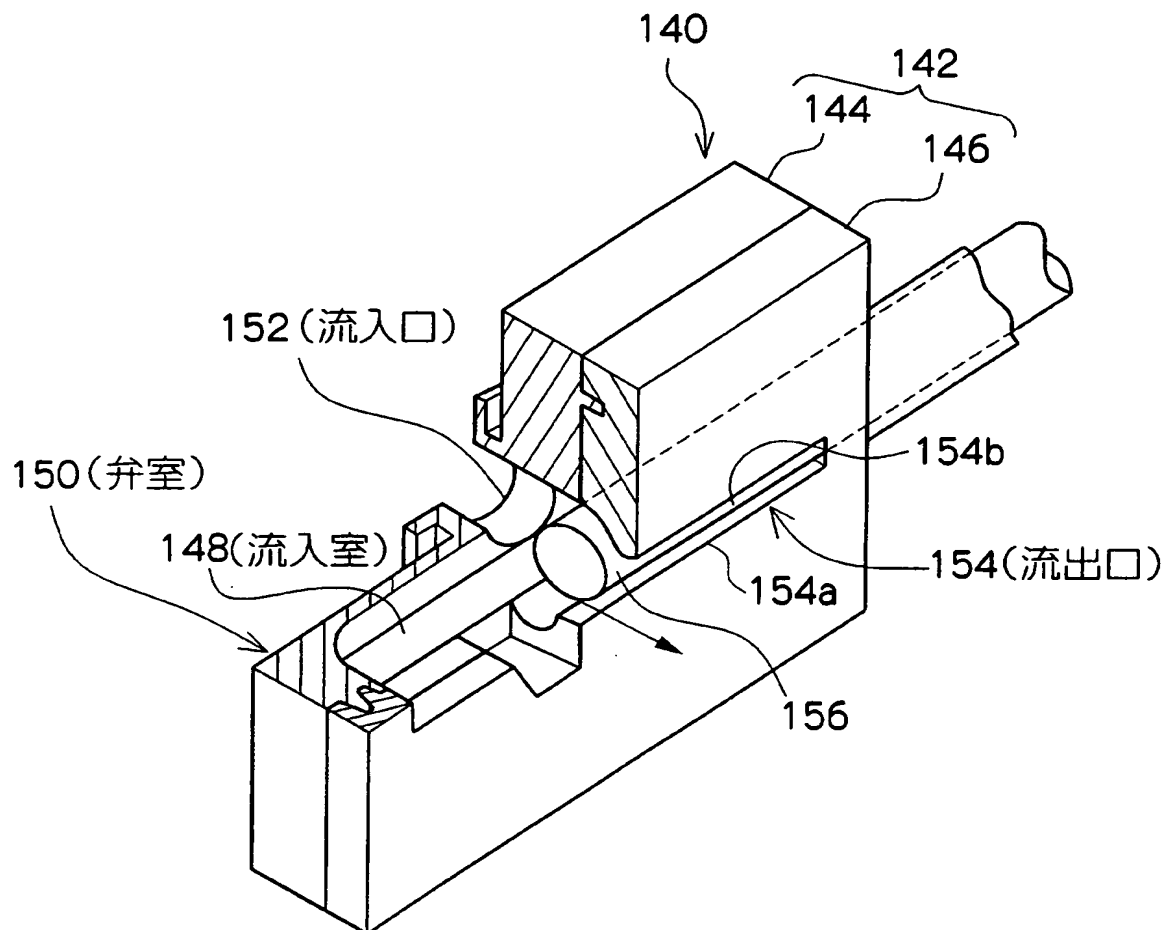
【図 6】



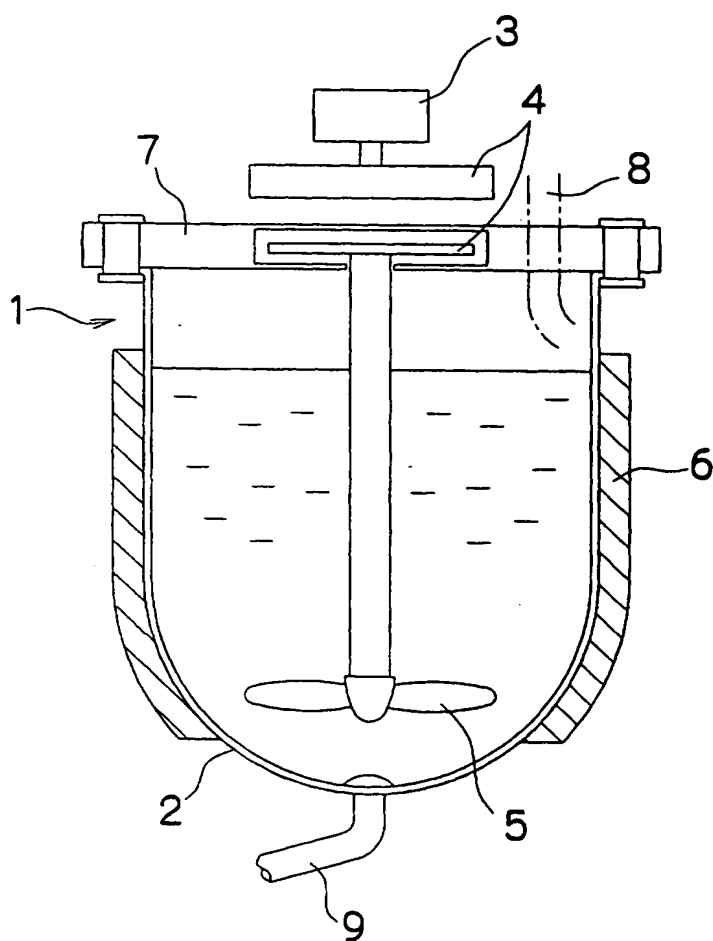
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 合金粒子作製工程において、微小サイズ、単分散性、変態容易性の全てを満足する合金粒子を作製する。

【解決手段】 CuAu型あるいはCu₃Au型の硬磁性規則合金相を形成し得る合金粒子を作製する合金粒子作製工程と、該合金粒子作製工程で作製された合金粒子から前記CuAu型あるいはCu₃Au型の磁性粒子を形成する磁性粒子形成工程とを備えた磁性粒子の製造方法において、合金粒子作製工程では、混合器12の内部に高速回転する攪拌羽根24を有する混合反応装置10を用い、合金粒子を作製するための溶液L1、L2を混合器12内に供給して液相法により混合反応させると共に、攪拌羽根24の先端における周速度が10m/秒以上になるようにする。

【選択図】 図1

【書類名】 手続補正書

【提出日】 平成15年 4月15日

【あて先】 特許庁長官 殿

【整理番号】 FJ2003-046

【事件の表示】

 【出願番号】 特願2003- 62085

【補正をする者】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100083116

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 松浦 憲三

【手続補正 1】

 【補正対象書類名】 明細書

 【補正対象項目名】 0 1 1 6

 【補正方法】 変更

 【補正の内容】 1

【手続補正 2】

 【補正対象書類名】 明細書

 【補正対象項目名】 0 1 7 1

 【補正方法】 変更

 【補正の内容】 2

【手続補正 3】

 【補正対象書類名】 明細書

 【補正対象項目名】 0 1 7 2

 【補正方法】 変更

 【補正の内容】 3

【プルーフの要否】 要

【 0 1 1 6 】

なお、卑な金属の原料として、F e カルボニル等の 0 価の金属化合物と用いる場合は、特に卑な金属の還元剤は必要ない。

【 0 1 7 1 】

フッ素系潤滑剤としては、上記炭化水素系潤滑剤のアルキル基の一部または全部をフルオロアルキル基もしくはパーフルオロポリエーテル基で置換した潤滑剤が挙げられる。

【0172】

パーフルオロポリエーテル基としては、パーフルオロメチレンオキシド重合体、パーフルオロエチレンオキシド重合体、パーフルオロ n -プロピレンオキシド重合体 $(CF_2CF_2CF_2O)_n$ 、パーフルオロイソプロピレンオキシド重合体 $(CF(CF_3)CF_2O)_n$ またはこれらの共重合体等である。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-062085
受付番号	50300620149
書類名	手続補正書
担当官	第八担当上席 0097
作成日	平成 15 年 4 月 18 日

< 認定情報・付加情報 >

【補正をする者】

【識別番号】

000005201

【住所又は居所】

神奈川県南足柄市中沼 210 番地

【氏名又は名称】

富士写真フイルム株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100083116

【住所又は居所】

東京都新宿区西新宿 2-6-1 新宿住友ビル 2
0 階（私書箱第 176 号） 新都心国際特許事務
所

【氏名又は名称】

松浦 憲三

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 6 2 0 8 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社